

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-84364

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月13日

C 08 L 101/00

C 08 F 2/44

C 08 K 9/04

C A L

7102-4J

6681-4J

審査請求 有

発明の数 1 (全44頁)

⑮ 発明の名称 無機充填剤を含む有機重合体成形物品

⑯ 特 願 昭59-129390

⑰ 出 願 昭50(1975)5月29日

⑱ 特 願 昭50-63574の分割

優先権主張 ⑲ 1974年5月29日 ⑳ イギリス (G B) ㉑ 23751

㉒ 発 明 者 ビーター・ジョージ・ イギリス国、バツキンガムシャー、バーン・エンド、コレ
オズボーン ス・エンド、リバーサイド、5

㉓ 出 願 人 イムベリアル・ケミカ イギリス国、ロンドン市、エス、ダブリュ、1、ミルバン
ル・インダストリー ク、イムベリアル・ケミカル・ハウス
ス・リミテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

無機充填剤を含む有機重合体成形物品

2. 特許請求の範囲

1. 重合すると固体重合体を生成し得て且つ本組成物を成形する際の粘度では50ポイズ以下の粘度を示す重合性の有機液体(A)と、この有機液体中に分散された剪断弾性率が50 N/m²以上の少くとも一つの無機充填剤の微細粒子(B)と、重合体状分散剤(C)とから成る組成物であつて、無機充填剤の微細粒子(B)は本組成物全体のうちの55%〜90% (容積) の量を占め、該組成物中に存在する無機充填剤微細粒子のすべて又は実質のすべての最大粒径が100ミクロンを超えることがなく、該粒子の個数で算えて粒子の少くとも95%が10ミクロン以下の粒径をもち、しかも該粒子の表面積が30 m²/cc乃至1 m²/ccの範囲にあるものであり、更に重合体状分散剤(C)は重合性の有機液体(A)により溶解和されて該有機液体に可溶性である分子重500以上の鎖状成分の少くとも一つ(D)と、

無機充填剤微細粒子(B)の表面に吸着される又は化学的に結合される基又は成分の少くとも一つ(E)とを分子中に含有する重合体状物質であり、さらにこの重合体状分散剤(C)は、分散された無機充填剤微細粒子(B)の粒子総表面積に基づいて少くとも

0.01 g/m²の量で配合されており、充填剤微細粒子(B)が重合性有機液体(A)中で安定な非凝集状態に保持されてある分散安定性の良い分散液状で高含量の無機充填剤微細粒子を含む流動性の組成物を重合、硬化して作られた成形物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は無機充填剤微細粒子を重合性の有機液体状単量体に配合して多量に含みながらも分散安定性が良く且つ流動性をもつ分散液状で硬化性の組成物を重合、硬化してなる成形特性の優れた成形物品に関する。本発明の成形物品は、原料組成物を成形型の中で重合、硬化させることによつて、固さ(stiffness)と強度と強靱性(toughness)とを兼ね具えて且つ良好な耐摩耗性及び耐火性の如き他の有用な性質を有すると共に、表面に魚鱗の

ない複合材料の成形物品となるものである。更に詳しく言うと、本発明は、少くとも一種の無機充填剤物質の粒子を重合性の有機液体、すなわち液状の有機単量体の中に重合体状分散剤の存在下に安定に溶解剤で分散させてなる流動性のある重合、硬化できる有機単量体組成物を、成形、重合、硬化することにより、有機重合体を成形物品のマトリックス(matrix,母材)として含み、またそのマトリックス中に分散、結合されて強硬化剤として作用する無機充填剤粒子を含む多成分系の複合材料成形物品に供する。

従来、有機重合体の価格を低下するために又は重合体の成形品の固さを増すために、あるいはこれら両方の目的から、重合体に非繊維状の充填剤粒子を配合して重合体を増量(extend)することは公知である。しかしながら、かかる充填剤を重合体と単に混合するだけでは極めて弱くかつ脆い成形製品が得られるのが普通である。最近、重合体マトリックスと充填剤粒子との間に強力な結合が得られるようにするならば、強度が向上した複

合材料成形品が得られることが実証された。

更に、有機重合体の成形品の強化及び改善を計るために無機充填剤微細粒子を多量に配合することは従来知られていたことである。然しながら、従来一般には、液体の中に固体粒子状物質を分散させてなる混合物(スラリー)の(見かけ)粘度は、混合物中で固体粒子状物質の固体相が占める割合、即ち容積について見る濃度(固体容積濃度; volume concentration)が低い間は少ししか増大しないけれども、或る程度の高い濃度になると急激に増大しはじめ、そして、ほぼ20~25% (容積)に達する時には粘度は測定できない高さになるから、そのような混合物に流動性をもたせる必要がある限りは固体粒子状物質の配合量に限度、すなわち限界濃度があると信じられていた。本発明以前には、従来このように信じられていたことは「スラリー輸送システム実用化技術資料集」91~103頁、スラリー輸送研究会資料編集委員会編(日本技術経済センター、昭和47年10月7日発行)に図表データ(91~99頁)で明

らかにされている。この文献によると、固体粒子が球形でない限り、液体中に固体粒子の懸濁するスラリー状混合物の見かけ粘度は固体容積濃度が低い範囲では粘度増加率が小さいが、臨濃度が高くなると急激に増大して粒子の種類、大きさ、形状等による目安として23~25%になると、測定不能になることが示されている。そのような限界濃度以上に高い容積の粒子を含む粘度測定不能の混合物は成形に必要な流動性を十分にもたない固いペースト状であるから、これを、高い成形圧力を必要としないような注型法等の成形方法では成形品にすることができない。

従つて、液状の有機単量体中に無機充填剤粒子を配合した混合物を重合、成形する従来の方法においては、流動性を保有するために、配合される無機充填剤粒子の固体容積濃度は上記の限界濃度より概して低く、又は低圧成形法では遙かに低く抑えられた分散液を重合、成形するに止つていた。例えば、特開昭48-68683号公報には、固体微細粒子の分散を改良する技術として、可溶

性ポリマーの増粘効果によつて分散を維持された無機充填剤微細粒子の存在下にビニル系単量体という特定の有機単量体を重合することによつて、生成したビニル重合体に無機充填剤を配合されて固さが増強されたビニル重合体複合材料の成形品を製造することが提案されているが、配合される無機充填剤とビニル系単量体との親和性の強弱に応じて、使用される無機充填剤の種類が限られること且つ無機充填剤と単量体との混合物が均一な分散を示し、しかも流動性の優れている必要があること、野の問題から、無機充填剤の配合量に限度があり、その配合量の上限は単量体と充填剤との混合物全体の重量に基づいて30%未満(充填剤の比重に応じて変るけれども、固体容積濃度で換算すると、ほぼ15%未満)とされている。しかも、特開昭48-68683号公報の方法においては、ビニル系単量体に無機充填剤微細粒子を配合した分散液を作り、これを塊状重合して熱可塑性樹脂を製造するに当つて、分散が均一で流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物を製造する目的で、

無機充填剤の種類をその吸油量を基準に選定し、しかも無機充填剤の配合量を重量で30%未満以下に制限し、また、ビニル系単量体中に撹拌により、機械的に一旦分散させた無機充填剤が再び沈降しないよう計るために増粘剤として作用する可溶性ビニル重合体をビニル系単量体中に溶解させて置き、しかも撹拌時に塊状重合又は撹拌下に塊状重合させる技法を採用しているけれども、この際に、充填剤粒子の濃度が重量で30%以上（充填剤粒子の比重の関係から概々1.5g/ml以上）に相当する）になるならば、重合操作が不可能になることが前記公開公報に記載されており、これだけこの技術上、限界濃度の目安である30-35%（容積）よりはるかに低い濃度であつて十分な流動性を与えるために吸油量よりはるかに多くの単量体（液体）を添加する範圍の技術であることがわかる。

更に、本発明者が実験的に確かめたところによれば、一般の液体状の有機単量体と無機充填剤微細粒子との混合物は、その充填剤の固体容積濃度が

約30%（容積）程度になると粘度が測定不能なほど高くなり成形に必要な流動性に極めて乏しい組成物しか得られず、約50%（容積）になると十分に粒子をぬらすことができず、ママ粉の残る固いペースト様の組成物しか得られず、通常の成形には不向きと考えられた。

本発明者らは、無機充填剤微細粒子を用いて、これを重合体マトリックス中に前記の限界濃度附近で又はこれより高い固体粒子容積濃度で一に分散させて、従来の複合材料に比べて、固さ、強度、強靱性及びその他の性質が改善された用途の大きい複合材料を得る目的で総合的に研究を重ねた。その結果、驚くべきことに、液体状の有機単量体とこれに固体容積濃度30%（容積）以上の濃度で配合された無機充填剤微細粒子との混合物が流動性に極めて乏しい固いペースト様又はママ粉を含む固いペースト様であるにも関わらず、液体状の有機単量体と30%（容積）以上の固体容積濃度の無機充填剤微細粒子と或る所要量の重合体状分散剤との混合物は、その混合物全体が流動性

のある均一な分散液となり得て慣用の成形法で成形できること、その分散液状の混合物中で充填剤粒子が安定に分散され得ること、さらにかゝる重合体状分散剤を含む重合体の有機単量体液体と高い固体容積濃度の充填剤粒子との混合物が流動性の良い成形用組成物として使用できることを認め、またかかる組成物を成形重合、硬化することにより前述の如き優れた諸性質の複合材料成形物品を該組成物から直接に形成できることを知見した。

換言すれば、本発明者らは、広汎な研究の結果、無機充填剤微細粒子を含む該充填剤と有機単量体液体との混合物では、混合物の粘度測定を可能にする程度の流動性を混合物にもたせるためには、配合される無機充填剤粒子の固体容積濃度の上限がある、すなわち限界濃度があるけれども、この充填剤の限界濃度を上昇させ得る手段として、重合体状分散剤の配合が有効であることを発見したのである。

而かも、本発明は、重合体状分散剤の使用による問題解決手段によつて、極めて高い無機充填剤

含量をもちながらも、容易に成型、重合して優れた表面仕上げ特性の成形物品を形成できる流動性の重合、硬化性の成形用組成物を提供し、これから製造される成形品を求める産業上の要求を満たすものである。また、本発明で得られた成形物品は、体積の点で見ても無機充填剤含量が高いので、成形物品のマトリックスをなす有機重合体よりもむしろ無機充填剤の物質の性質を呈することができ、従つて例えば引張強度、耐炎性、等の諸性質が顯著に向上されている。

更に、一般に、重合、成形すべき重合性有機単量体液体の中に容積的に多量の無機充填剤粒子を分散させて成る成形用組成物として作る際には、流動性をもつ必要があること以外にも、下記の如き幾つかの問題点がある。即ち、無機充填剤が安定に分散されて凝集（フロキュレーション）を防止されている分散物として良好な分散を混合物内で保持できない限りは、その無機充填剤粒子を含む混合物は成形用組成物としては有用でかといふ問題がある。すなわち、そのような分散液状態

合物を最初に調製した時と、その後分散液状混合物を成形品に加工する時との間に於いて、分散された充填剤粒子は非可逆的に互に凝集し合うことを防止されなければならない。万一、充填剤粒子が凝集防止されてなければ、それから得られる成形品中で充填剤粒子が個々で凝集し偏つて存在して終い、その充填剤配合の上の所期の作用を果さず、また成形品も不均一な製造をもつなどの欠点がある。

そして、無機充填剤微細粒子の多量な重合性の有機単量体液体に分散させた成形用組成物では、高い固体容積濃度の無機充填剤微細粒子が分散液中に存在するから、充填剤粒子の総表面積は非常に大きくなる。それら充填剤粒子のすべてを分散液中に親密に分散保持するためには充填剤粒子の全体の大きい表面が有機液体で十分に濡れていなければならない。しかも分散液を成形し且つ重合、硬化(キュアリング)する段階の全体にわたって、充填剤粒子は十分良好な分散を保つよう安定されねばならない問題がある。分散液中で充填剤粒子

がブラウン運動などで衝突し合う時に凝集した充填剤粒子同志が凝集することを防止させないならば、充填剤粒子の凝集、偏析が起きて終り。このように分散液中で充填剤粒子が互に分離している状態即ち非凝集状態は、その分散液を成形型内で硬化完了まで保持し続けねばならない。特に、そのような分散液を直ちに成形品に成形しないで成形用組成物のまゝ販売すべき場合には、その分散液を長期間貯蔵した後にも溫和な撹拌により容易に均一な分散液を再現できるように充填剤粒子は安定化された非凝集の分散状態を保たねばならない。すなわち、充填剤粒子が分散液の有機液体に比べて高い比重をもつことに起因して沈降することがあつても、溫和な撹拌により容易に均一に再分散するように充填剤粒子が凝集を防止された状態を保たねばならない問題がある。この場合、成形用組成物の流動性が低いと、溫和な撹拌で粒子の再分散を行うことができず、また成形操作が困難になり、成形品の表面仕上りも良くない。

別の問題点としては、そのような分散液を實際

に重合、硬化させている操作中に充填剤粒子が有意な程度に凝集又は偏析を起すと、重合中の分散液内部で、単量体に富む領域が生じ、これから得られた成形品は各部が不均質になり、各部に不均一な収縮が起り、その結果、成形品に亀裂が生ずるようになる。分散液を作る時の濃度と、分散液を重合して成形品に加工する時の濃度は互に異なり、分散液は広範囲の収縮差を受けるから、不均質な部分が重合又は硬化中に生ずることは避けねばならず、このためにも、分散液の成形加工の過程全体にわたって充填剤粒子は均一な分散状態を保たねばならない。前述したような問題点は、分散液中に部分的に多量の充填剤粒子を配合した時には、充填剤粒子同志が互に凝集する確率が急激に増大するから、充填剤含量の増加につれて解決が増々困難になる。

本発明は、相対的に高い固体容積濃度の無機充填剤微細粒子を重合性の有機単量体液体に分散してなる成形用組成物の場合でも、後述する重合体状分散剤を使用することによつて、前記のいろいろな問

題点を解決することに成功したのである。本発明により重合体状分散剤を用いた成形用組成物から作られた本発明の成形品の物理的及び機械的諸性質は相当に改善されており、その固さ、強度及び強靱性が著るしく向上してばかりでなく、成形品の表面は成形品のマトリックス(母相材)を成す有機重合体の性質よりもむしろ充填剤の物質自体の特性を著るしく帯びるようになる。すなわち、耐引抜き強度及び耐炎性のような性質が相当に増強される。このような性質は、低い固体容積濃度の充填剤粒子を重合性の有機単量体液体に分散して成る成形用組成物から作られた成形品では得られない。従前の成形品の表面は、成形品のマトリックスをなす重合体の表面と實際上同様な性質しか持たないからである。

従つて、第一の本発明においては、重合すると固体重合体を生成し得て且つ本組成物を成形する際の温度では30ポイズ以下の粘度を示す重合性の有機液体(A)と、この有機液体中に分散された男断弾性率が10N/cm²以上の少くとも一つの無機充

填剤の微細粒子(B)と、重合体状分散剤(C)とから成る組成物であつて、無機充填剤の微細粒子(B)は本組成物全体のうちの $5\sim 90\%$ (質量)の量を占め、該組成物中に存在する無機充填剤微細粒子のすべて又は実質的すべての最大粒径が 100 ミクロンを超えることがなく、該粒子の個数で算えて粒子の少くとも 95% が 10 ミクロン以下の粒径をもち、しかも該粒子の表面積が $30\text{ m}^2/\text{cc}$ 乃至 $1\text{ m}^2/\text{cc}$ の範囲にあるものであり；更に重合体状分散剤(C)は重合性の有機液体(A)により溶媒和されて該有機液体に可溶性である分子質量 500 以上の鎖状成分の少くとも一つ(I)と、無機充填剤微細粒子(B)の表面に吸着される又は化学的に結合される基又は成分の少くとも一つ(II)とを分子中に含有する重合体状物質であり、さらにこの重合体状分散剤(C)は、分散された無機充填剤微細粒子(B)の粒子総表面積に基づいて少くとも 0.01% の量で配合されており、充填剤微細粒子(B)が重合性有機液体(A)中で安定な非凝集状態に保持されてある分散安定性の良い分散液状で高含量の無機充填剤微

細粒子を含む流動性の成形用組成物を重合、硬化してなる成形物品を旨とするものである。

本発明で用いられる重合体状分散剤(C)は、その分散剤の各鎖の分子が相異なる2つの部分を有するもの、すなわち分子質量 500 以上の鎖状成分(I)と、この鎖状成分に結合している別種の成分又は基(II)とから構成された1個の両親媒性(amphiphilic)の分子よりなる物質であることを特色としている。しかも、重合体状分散剤の鎖状成分(I)の部分は、重合性の有機液体(A)によつて溶媒和されて該有機液体に可溶性でなければならず、他方、重合体状分散剤の第2の成分又は基(II)の部分は無機充填剤微細粒子の存在下では充填剤粒子表面に優先的に吸着又は化学的結合するようになる。従つて、重合体状分散剤の接合の成分又は基(II)を介して、充填剤粒子の表面には、重合体状分散剤分子が集つて付着、保留し、しかも溶媒和された可溶性鎖状成分(I)は外方に有機液体中に延びて伸張しているものと推定される。これによつて、重合体状分散剤は無機充填剤粒子が互に接近した際に相

互に接触、凝集することを防ぐ作用を奏すると考えられる。この際、有機液体に可溶性である方の重合体状分散剤の鎖状成分(I)は、その所期の作用を果たすには分子質量 500 以上をもたねばならないのである。

上記の重合体状分散剤(C)の鎖状成分(I)とは別に、充填剤表面に吸着又は化学的結合される方の重合体状分散剤の成分又は基(II)は、この成分又は基(II)が充填剤表面に吸着又は結合する程度は、分散液の調製段階並びに成形、硬化段階にわたつて、無機充填剤が均一に分散されたまゝで凝集防止されるのに十分に強くなければならない。

なお、前述からも明らかなように、本発明で用いる重合体状分散剤(C)は、高い固体容積濃度の無機充填剤と有機単量体液体とからなる組成物の流動性を顕著に向上させるばかりでなく、その他の顕著な作用効果も奏するのである。即ち、重合体状分散剤(C)は、高い固体容積濃度の成形用組成物を増粘をしなくとも、充填剤粒子の沈降を起さずに成形型中で重合できるようにさせるものであり、

このことに基づいて、この組成物から得られた本発明の成形品は亀裂を生じない利点がある。仮りに、無機充填剤が組成物の重合成形過程中に沈降を起した場合には、成形型内で重合中の原料に充填剤含量の相異なる部分領域を生じ、重合時には収縮率が異なるので亀裂が発生するようになる。更に、本発明の成形品の製造用の組成物は長期貯蔵時には多少の沈降を起すけれども、輸送中に長期間ドラム中に貯蔵した際には、ドラムを単に回転させるだけで均一な分散液の状態を復元できるのである。これは、重合体状分散剤(C)によつて、充填剤粒子が安定な非凝集状態に維持されることに由つて可能になつていたのである。従つて、本発明で用いる重合体状分散剤は、成形用組成物に高い流動性を与えると共に、高い固体容積濃度の無機充填剤粒子を安定な非凝集状態に維持する働きを果し、しかも組成物を重合すると、成形物品内の全体にわたつて実質的に均一に充填剤を分散させて望ましい物理的諸性質を成形物品に附与するのである。

本発明において成分(A)として使用される“重合性有機液体”とは、下記の群(a), (b), (c)から選んだ物質の一つを指す。

- (a) 重合により、重合体鎖中の反復単位が炭素-炭素結合、あるいは酸素、窒素又は硫黄の如き異原子が介在した炭素-炭素結合により結合されている固体重合体を生成させる有機状単量体又は二種以上の単量体の反応混合物。

この単量体の重合は求順される副生成物を生成させず起ることが好ましい。換言すれば、好ましい単量体は結合断位反応により重合するものである。かかる重合反応は次の群のものであり得る：

- (i) ビニル、ビニリジン又は他の同様な不飽和単量体を過酸化物質又はアゾ化合物の如き慣用のフリーラジカル開始剤あるいは慣用の陽イオン又は陰イオン開始剤の存在下に付加重合させる反応；
- (ii) 陽イオン又は陰イオン開始剤を用いて開環性有機状単量体を付加重合させる反応；

尚、所望ならば慣用触媒の存在下に断位断位断合をさせる反応。

前記の群(i)の反応に好ましい有機状単量体の例は、

アクリル酸及びメタクリル酸と炭素数1〜10個の脂肪族、脂肪族又は芳香族アルコールとのエステル；例えばメチル・メタクリレート、エチル・メタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチル・メタクリレート、エチル・アクリレート、ブチル・アクリレート、メーエチル・ヘキシル・アクリレート、エチレンジリコール・ジメタクリレート、トリメチロール・プロパン・トリメタクリレート、ヒドロキシプロピル・メタクリレート、ヒドロキシエチル・アクリレート、ジメチルアミノエチル・メタクリレート及びジエチルアミノエチル・メタクリレートの如きエチレン性不飽和単量体；スチレン、ビニルトルエン及びジビニルベンゼンの如きビニル芳香族化合物、並びにこれらの化合物とクロロフェニルマレイミド及びモノブチル・マレイエートの如きマレイン酸又はフマル酸誘導体との混合物；アリルジグリコール・ジカー

ボネートの如きアリル・エーテル類及びエステル類；並びにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニルの如きビニルエステル類、ビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリジン及びビニルピロリドン等の他の単量体である。

前記の群(ii)の反応に好ましい有機状単量体の例は、環状エーテル、特にグリシジル・エーテル、例えばアルキル及びアリール・グリシジル・エーテルの如きエポキシド並びに“Hardura”®（これはエピクロルヒドリンと“Veratril”®（殺菌剤）として知られる炭素数4〜10個の分岐鎖、ノカルボン酸の混合物との反応生成物である）、（殺菌剤）の如きグリシジル・エステルである。他の例はトリオキサソンの如きホルマール； α -プロピオラクトン及び ϵ -カプロラクトンの如きラクタトン類及び環状エステル； ϵ -カプロラクトム、ラクリル・ラクタム及びピロリドンの如きラクタム及び環状アミド；オクタメチル・シクロオクタシロキサソンの如き環状シロキサン等である。

好ましい群の有機状単量体の更に別の例は、前記

の群(ii)の反応により重合する下記の組合せの共反応剤である；ポリアミンとポリイソシアネート、ポリオールとポリイソシアネート及びポリカルボキシ酸（又はその無水物）とポリエポキシド。適当なポリアミンはエチレンジアミン、ヘキサメチレン・ジアミン、ジカメチレン・ジアミン、ジオチレン・トリアミン、ピペラジン、*m*-及び*p*-キシリレンジアミン、*m*-及び*p*-フェニレンジアミン等である。適当なポリオールはエチレンジリコール、ジオチレン・グリコール、トリメチレンジリコール、テトラメチレン・グリコール、ヘキサメチレン・グリコール、テトラメチル・エチレン・グリコール、ネオペンチルグリコールトリメチロール・プロパン、グリセリン、1,2,4-ヘキサントリオール、1,3-及び1,4-シクロヘキサノール・ジオール、*p*-キシリレン・グリコール等である。適当なポリイソシアネートはヘキサメチレン・ジイソシアネート、4,4'-及び4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト・ジフェニル・メタン等である。適

当量ポリカルボン酸又はその無水物はロハク酸、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ノ、 γ -及びノ、 ϵ -シクロヘキサン-ジカルボン酸等である。適当なポリエポキシドはノ、 ϵ -ブチンジオール、グリセリン、レゾルシン及びビスフェノールAのグリシジルエーテル；ビス- γ 、 γ -エポキシ-シクロペンチル-エーテル等である。

(b) 予め形成されたとくとも一種の重合体と、重合体より固体重合体生成物を与えたとくとも一種の単量体との混合物。

この単量体は前記の(a)で配製したものと同一であり得るが、この場合も前記配製の重合を受けものが好ましい。この場合に使用される予め形成された重合体(以下、単に予備形成重合体ということもある)は単量体成分中の樹脂又は分散したものであることができ、またその重合体は前記の単量体成分の重合体より生成される重合体と同じでも異なるものでもよい。予備形成重合体が

単量体成分中に溶解である場合、その重合体は単量体の重合体より生成される重合体と混和性でも不混和性でもよい。また、その重合体は単量体によるグラフト化を受けるものでもよい。

使用される予備形成重合体は任意の重合方式により生成でき、この目的にはその重合中に副生成物が形成されるか否かは重要でない。例えば、重合体は樹脂物又は溶液中の重合、懸濁重合あるいは水性又は非水性分散重合体より生成させ、慣用法により分離できる。予備形成重合体を則合性液体中にこれに不溶性の分散コロイド粒子の形で存在させようとする場合には、これら粒子は塊状重合体を所望の段階に粉砕することによつて形成できるが、水性又は非水性分散重合法を用いることによつて直接に形成するのが便利である。水性分散重合法は公知文献に詳細に説明されており、非水性重合法も例えば英特許第941,033号、第941,034号、第941,035号、第941,036号、第941,037号、第941,038号、第941,039号及び第941,040号明細書に記載されている。

本組成物中の則合性有機液体の単量体成分の硬化により形成される重合体に対して不混和性である予備形成重合体を使用することによつて、最終の成形品の重合体マトリックス自体が本組成物組成物の則合硬化中に形成された重合体からなる連続相成分と、この連続相中に分散された予備形成重合体の粒子からなる分散相成分とを含有する複相された複相相である複相相が最終的に得られる。かくして、例えば既述の重合体マトリックス中に予備形成のゴム質重合体の粒子を分散、配合することにより改質できる。別法として、ゴム質重合体を最初単量体中に溶解して存在させて、重合が進行するにつれて相分離せしめることもできる。更に別法として、重合体の各相の間の界面に強いイオン結合力が現れるようにすることもできる。かかる技法は重合体分散相及び重合体の分離において周知である。

本発明の組成物で則合性有機液体として適当に使用される重合体と単量体との混合物の例には次のものがある：

(1) (i)不飽和ポリエステル、ビニル系又はビニリデン系末端ウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の如きアミノプラストのヒドロキシアルキル・アクリル酸又はメタクリル酸エステル付加物及びエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物の如き反応性重合体を少くとも一種のエチレン性不飽和単量体中に溶解させたシロップ；ならびに(ii) α 、 ω -ヒドロキシ・ポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエンの如きポリヒドロキシ重合体とポリイソシアネートとの混合物；ならびに(iii)エポキシ化ポリブタジエン及びノボラックの如きポリエポキシド含有重合体又はエポキシヒドリン及びビスフェノールAのオリゴマー状ジグリシジル・エーテルとポリアミン又は無水物との混合物；

(2) 単量体中に溶解された非反応性重合体のシロップ；重合硬化時に形成される重合体が予備形成重合体と混和性であるものには、ポリ(メチルメタクリレート)/メチルメタクリレート及びポリ(メチルメタクリレート)/メチルメタクリレート/ステ

レンがある。これら二種の重合体が不飽和性であるものはポリイソブレン／アクリロニトリル、ポリ（ブタジエン／アクリレート）／メタルメタクリレート；及びセルロース・アセテート・ブタレート／メタルメタクリレートを包含する；

(3) 重合体を溶解しない単量体中に分散させた重合体の分散液、例えばメタルメタクリレート単量体中に分散された架橋結合ポリ（メタルメタクリレート）による包封ポリブタジエン・イタロゲル；メタルメタクリレート又はブタジエン・アクリレート中に分散された架橋結合ポリ（ブタジエン・アクリレート）；及びメタルメタクリレート中に分散されたポリ塩化ビニル。

(4) 既知のいずれかの重合機関により、好ましくは前記(1)に配線の結合部位間により完全に重合し得るけれども単に部分的にのみ重合された物質、即ちプレポリマー。かかるプレポリマーは、ノ、ノ-不飽和ポリブタジエン及びビニル末端端ポリエステルの如き低分子量不飽和オリゴマー；エポキ

シ化ノボラック及びポリブタジエンの如きポリエポキシド；及び酸性的な重合を受け得る物質を部分的に重合反応して得られるプレポリマー、即ち単量体から重合体への高度の転化を受けると初めて高分子生成物を生ずるようなプレポリマーを包含する。これらの物質の例には、前記の配線の反応により重合する前記(1)に配線の共役比開の組合せがある。

本発明組成物における重合性液体(A)は前記の(1)、(2)又は(3)のいずれにせよ、重合時に結晶性重合体又は非晶質重合体を生産させるようなものであり、後者の場合には重合体は無定形又はゴム質の重合体、即ちそれぞれ環境温度以上又は以下であるガラス転移温度を有し得る物質である。これら重合体中には、これらと慣用的に併用される非反応性可塑剤を配合し得る。

重合性有機液体(A)が本発明の組成物を成形する際の温度で50ボイズ以下の粘度を有すると定義するに当つて、この温度は液体の粘度が本発明の硬化性組成物から複合形成物を形成するための

当面上重要な因子となるような温度である事実を考慮に入れているのである。この成形時の温度における粘度が高すぎると、組成物を成形できる容易さが低下する。しかしながら、成形を常態より高い温度で行う場合には、粘度は温度の上升と共に通常低下するので、有機液体(A)の単量体は通常では50ボイズより高い粘度を有してもよい。組成物の成形及び硬化をそれぞれ行う温度は必ずしも同一とする必要はない。

重合性有機液体(A)の粘度は成形温度で10ボイズ以下、なるべく1ボイズ以下であることが好ましい。

重合性有機液体(A)中に安定に分散される粒状無機充填剤(4)は高い剪断弾性率、即ち500N/cm²以上、好ましくは1000N/cm²以上の剪断弾性率をもつ固体物質であることを特色とする。好しくは、潤滑な充填剤固体物質は100より大きいヌープ（Knoop）硬度をもつ物質として定義することもできる。適当な無機充填剤固体物質の例はアルミナ、石英、クリストバル石及びトリジマイトの如

きシリカ系物質、カオリン及びその焼結生成物、螢石、カイアナイト、かんらん石、鉛石、閃石、シリマナイト、ジルコン、珪灰石、絹石、方解石、菱苦土、重晶石、石膏及び他の金属塩類、アルミナ微粒子、アルミノヒド、銅微粒子、銀微粒子、炭微粒子、硫化物、炭化物及び炭化物の如き種々の鉱物；糖類、重酸化合物、アルミニウム、青銅及び銅の如き脆性でも延性でもよい金属；並びにガラス、陶磁器、スラズ及びコークスの如き炭素系物質等の人工物質である。

本発明で用いる無機充填剤粒子が微細であるということは、存在する粒子すべて又は実質的すべての最大粒径が100ミクロンを超えないことであり、かつ粒子の少くとも75%（個数で算して）が10ミクロン以下の粒径であることを意味する。好ましくは粒子の個数で算して75%以上が10ミクロン以下の粒径であり、一般に、かかる10ミクロン以下の粒子の数の割合が100%に近いほどよく、例えば10ミクロン以下の粒子の数の割合が75, 75, 75%である場合にきわめて満足

できる結果が得られる。同時に、存在する粒子のすべて又は実質的すべての最大粒径は $7.5 \mu\text{m}$ 以下、なるべく $5.0 \mu\text{m}$ 以下を越えないことが好ましい。前述の粒径の定義に合致する無機充填剤の微細粒子は、別添、BET 表面積測定法により測定して $20 \sim 100/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 50/\text{g}$ の表面積をもつものと定義される。

無機充填剤粒子は粒径分布が広くても狭くてもよく、また前述の粒径範囲内で単一形態(monomodal)又は多形態(polymodal)のものでもよい。充填剤の粒子は粒子の三次元ディメンションのうちの最大寸法についていうものであり、粒子の形は顆粒状から平面状、円筒状、棒状又は楕円状のものまで色々で得る。一般に粒子は平面状又は棒状のものに比して顆粒形状のものが好ましく、その理由は本発明の組成物から成形される複合材の剛さと本発明の組成物の複合材への成形の容易さが顆粒形状によつて飛躍になるからである。しかしながら、特別の用途には長さや直径との比又は長さや厚さとの比が $1.5:1$ 以下の粒子、例えばア

スベスト、珪灰石、炭化珪素又は窒化珪素“ハイヌカー”、カオリンあるいはアルミニウム又は錳の板状結晶よりなるある種の粒子を使用できる。

粒子状充填剤は無機物質の一種でよいが、二種以上の混合物からなり得る。充填剤粒子は新出又は微細化によりあるいは塊状物質から慣用の粉砕又は粉砕法により形成できる。これについて詳しくは後に説明する。

充填剤粒子の表面は緩やかに結合された水を少くとも含まないことが好ましく、そのような水の除去は例えば粒子を 150°C に加熱することにより達成される。前述のようにシラン界面結合剤を使用する場合の如き場合は、粒子を 200°C 以上の温度で乾燥することが有利である。使用される無機充填剤粒子は脂肪族又はその塩の相乗人為的に導入される低分子量界面活性剤(市販の充填剤は通常これにより処理されていることが多い)で汚染されていないことが重要である。

前記の通り、本発明の組成物は安定に分散された粒子状無機充填剤を 15 重量%乃至 90 重量%

の体で含有する。本組成物の硬化により得られる複合材は最も有利な性質を付与させるには、充填剤の好ましい割合の範囲は、重合硬化工程で形成される樹脂重合体の性状によつて若干左右される。樹脂重合体が非晶質即ちガラス質である場合は、好ましい割合は、充填剤の好ましい容積割合は本組成物の全体に基づき $15 \sim 85$ 重量%、より好ましくは $30 \sim 80$ 重量%である。後記に詳述される如く低分子量界面活性剤の追加的配合により充填剤粒子が樹脂重合体マトリックスに強く結合されるようになる場合には、かかる充填剤範囲でも、未硬化の樹脂重合体の場合に比して、硬化後に得られる複合材の剛さ及び強度、弾力性の顯著な低下なしに、著しく増大させ得る。成形品のマトリックスをなす樹脂重合体がゴム質でありかつそれに充填剤粒子が強く結合された場合には、充填剤の好ましい容積割合は組成物全体に基づき $15 \sim 50$ %であり、この場合、硬化後の複合材の延伸強度及び引張強度は未硬化の重合体の場合より著しく良好であり、その割合は通常

増加する。しかしながら、 30 重量%以上の充填剤容積割合も、ゴム質重合体に勝過して配合する場合に、慣用の正統ブロック、機械用の取付ブロック又は密封ガスケットとして応用する際に使用し得る。

本発明の組成物中で使用される重合体は分散剤は先に定義したものであり、重合性有機液体(I)により溶解されてこの有機液体に可溶性である少くとも 500 の分子量の少くとも一つの鎖状成分(この成分の部分が独立分子として存在するのであれば重合性有機液体はそれの θ 溶液より著しく良く溶解するという意味において)を含む有機液体性物質である。 θ 溶液の性状は“Polymer Handbook”(Interscience, 1966)及び“Principles of Polymer Chemistry”(1953)に記載されている。より簡単に言えば、重合性有機液体(I)は樹脂重合体分散剤(II)の鎖状成分の“良い” θ 溶液であるということが出来る。更に、この重合体分散剤(II)は、単一の分子量 500 以上の鎖状成分(II)の他、無機充填

兩側の粒子表面に吸着される又は化学的に結合される
 少くとも一つの原子間（基）又は部分（側）以下
 では、単に係留（anchor）基と書くこともある。
 を分子中に含有するものである。この係留基によ
 つて集合体状分散剤は無機充填剤粒子の表面に
 付着、係留して集合体状分散剤の分子の多数が充
 填剤粒子を包囲するようになることと推定され、さら
 に集合体状分散剤の分子量の50以上の鎖状成分
 が有機液体内と相溶状態を保っていることによつて、
 無機充填剤粒子の有機液体内部での均一な分散
 を保ち得るものである。

本条項で使用する記号は左記の如く分配制の利
 及の損を分配する。それぞれの損の割合は分配の額
 に示す：

(1) 限一の組合の組合員組合員を來源にもつ組合性有限責任により組織せられる單獨合資合資人は共同合資合資人。

これら所有体は一般に式 $X_n Y$ として表わすことができる。ここで X は単體体単位 (必ずしも連続全体に亘つて同一でなくてもよい) を示し、 n は原

合物であり、Yは無臭の重無機物である。この無機物は精製で記述されるが、例えばカルボキシ酸、アミノ酸、サルフェート又はヒドロキシ酸であり、これは濃縮を（共）凝集体状態からあるいは重合体の形成の際に存在する遊離移動剤から分離される。重合体(Xn)は、その成分が精製すると、少なくとも500、好ましくは1500より大きい分子量をもつものである。

(12) ランダム共混合体をなす一隅の組成体が飽和が充満解分子状に付着する多数の係留点を保持しており且つ共混合体が異食性有機溶媒に比しより溶解され難るランダム共混合体。

これらランダム共置合体は例えば式——X X X Y Y X X X Y——に代わることができ、ここでXはこれから構成される置合体間の置合性有細胞体中の可解性を付与する単置体単位であり、Yは時配(1)期に於ける細き特異的(specific)な保留態を有する単置体単位である。かかるランダム共置合体は好ましくは3000より大きい分子数をもつのがよい。保留態を有する方の単置体

単位はランダム非親合体全体のうちの1～40%程度、好ましくは1.5～13%、より好ましくは1～10%を解脫するのがよい。

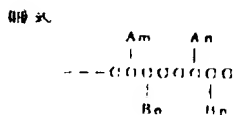
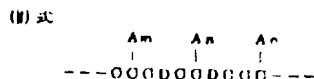
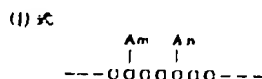
(3) 簡單又は多重的 (multiple) なプロット
 1. 割合体:

(1) 簡単に A 部群のブロック共重合体、ここで A は取合性有機液体により溶解和され得る重合体鎖又は共重合体鎖を要し、B はかく溶解和されず保解基として作用する重合体鎖を要す。ブロック部分 A の分子数は 500 以上、好ましくは 1500 以上であり、A ブロック A とブロック B との重量比は好ましくは 3:1 乃至 1:3 である。

(II) 多量のブロッタ共重合体。例えば式—
 $A_m B_n A_p B_q$ —で表わされるブロッタ共
 重合体。ここで A 及び B は前記(I)と同じ展延
 を受し、 m, n, p, q —は各ブロッタ列
 における重合体鎖の個々の長さを示す。各々
 のブロッタ A の分子数は好ましくは 1500
 以上であり、各々のブロッタ B の分子数は好

ましくは50%以上である。プロットAとプロットBとの産量比は好ましくは(1)の割合と同じである。

(4) グラフト共重合体、これには次の三つの種が挙げられる：



ここで A は風合性有機液体 K より溶解しされける
風合体連鎖を述べし、 B はかく溶解しされない
風合体連鎖を述べし、 m, n, o, p — は連鎖 A
及び B の個々の長さを示し、 Q は、(1) の節に於

ては重合性液体により溶解されないが、(II)及び(III)の型においては重合性液体により溶解されてもされずともよい重合体骨格を与える単量体を混入し、Dは前記(II)における単量体単位Yと同様の特異的な係留性を有する単量体単位である。

これらのグラフは重合体においては溶解し得るA連鎖は微小分子の分子量を有する。(I)の型におけるA連鎖とB単位の連鎖又は(II)の型におけるA連鎖とC単位の連鎖及びD単位の連鎖との重量比は好ましくは $\alpha : 1 \sim 1 : \beta$ 、なるべく $1 : 1$ に近いことが好ましい。(III)の型におけるD単量体単位はY単位について(II)の場合で述べた割合で存在すべきである。(III)の型において、B連鎖の分子量は α より大きく、C単位の連鎖が溶解し得る割合は $(A+B)$ とBとの重量比は $\alpha : 1 \sim \beta : \beta$ であるべきであり、一方C単位の連鎖が溶解し得ない場合には $A : (B+C)$ の重量比が $\alpha : 1 \sim 1 : \beta$ であるべきで、かつ $B : C$ の重量比もこの範囲内、好ましくは約 $1 : 1$ であるべきである。

使用すべき重合体状分散剤(II)を構成する重合体は、溶解性物質であつても、その物質が全体として分散剤ではなくて事実上は溶媒充満剤として分散剤として働くような状態で幾つかの係留基を可溶媒和性の重合体鎖上に担持するような溶解性物質、特に前記の型(II)及び(III)に入る物質を以てることが重要である。

本発明で用いられる重合体状分散剤は、有機溶媒(IV)の中に入れられて、無機充満剤(III)の粒子表面に有機液体相との間に界面の処で適切な立体的な配位状態を取る際には、充満剤粒子表面に付着、包圍した重合体状分散剤分子の幾何よりなる包圍層 (sheath) の外縁又はこの附近に存在する前記の係留基の密度(調整)が小さくなるような重合体物質であると見える。他方、凝集剤とは、上記のような割合に於いて、無機粒子の表面に付着して包圍する凝集剤分子の包圍層の外縁又はその附近に存在する係留基の密度が大きいような物質と見える。凝集作用を行うよりも分散作用を及ぼすような分散剤物質の分子の調整及び正確な配合を

決めることは当業者に容易に行い得るものである、
次の表に分散剤の型の例を要約して表示する。

本発明で用いる重合体状分散剤（又はこれを含む成形用組成物の硬化に際して得られる重合体状分散剤から生じた反応生成物）は、本組成物の硬化（キュアリング）操作の過程全体にわたって、生成中のオリゴマー状又はポリマー状の生成物により溶解和された状態又は相溶性である状態を保つべきであり、従つて、無機充填剤粒子同士の凝集又は凝析を防止させると共に、重合体状分散剤は、硬化後の組成物（成形品）をなすマトリックスの重合体の中に物理的に配合されているか又は融合、均質化されているようになるべきであり、このことは本発明の一つの基本的な特色である。但し、この要件は、この重合体状分散剤の分子の何れかの一部が重合性の有機液体(A)中の予備形成重合体又は有機液体(A)から生じたオリゴマー状成分と化学的に同一もしくは同様になければならぬ乃至は硬化時に形成された固体重合体と化学的に同一もしくは同様になければならぬことを必ずしも要求しない。本組成物の硬化で最終的に生じた固体重合体に対して超脱上同一である又は密接な

関連があるような重合体状（顆粒）成分を、加振和すべき成分として含有する重合体状分散剤を選択すれば、硬化操作全体にわたって上述のように相溶性の状態を保つことは實際上可能である。

しかしながら、本発明による重合体状分散剤の溶解和される重合体は重合性有機液体(A)中に存在する単量体とのグラフト化又は共重合を硬化工程中に生起せしめ得る官能性基を含むようにすることもできる。グラフト化は、ビニル又はビニリデン単量体の付加重合の場合には、重合体状分散剤分子中に例えば英国特許第1,054,440号明細書に記載される方法で共重合性メタクリレート基を、あるいは過酸化物の分解により得られる活性ラジカルの存在下で水素脱除を受け易い基を導入することによつて行い得る。重合性有機液体の硬化時に熱硬化性重合体が形成される場合には、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、エポキシ基及びメタロール基の如き種々の化学的反応性基を用いてグラフト化又は共重合を達成させることができる。

重合体状分散剤(II)の溶解和成分(I)は、それが組成物の硬化後に重合体マトリックス中に導入された場合にその重合体の機械的性質に何ら悪影響を及ぼさないような分子サイズの及び／又は非反応性のものであるべきである。有効な無機粒子分散の安定化のために定められる下限値（分子数300）に近い分子サイズをもつ溶解和成分(III)を重合体状分散剤に用いる場合には、この溶解和成分はそれが重合体マトリックス中に化学的乃至は物理的に混入され得るように重合性基又は他の反応性基を含むことが好ましい。

従つて、以上の特許請求の範囲(II)の溶解和成分(I)の適否は重合体マトリックスの選択により左右されることが理解されよう。

前述の通り、重合体状分散剤(II)中に存在する溶解和成分(III)は大きく、二つの類に分類できる。第一の類のものは無機粒子の表面に対して相溶性特異的（specific）な親和力を有するものである。かかるものは無機粒子表面上に存在する極性又は反応性基に対して相補的（complementary）な極性

基又は化学的反応性基を包含する。これらのものは詳細には次の通り説明できるものである：-

(I) 無機粒子とのイオン結合の形態を恐らく生ぜしめる基、例えば無機粒子中の金属イオンとの塩のような結合又は無機粒子中の塩基性の中心（センター）を形成し得るカルボン酸又はスルホン酸基、あるいは無機粒子中の酸性中心（センター）とかかる結合を形成し得るアミノ基又は第4族アンモニウム基；

(II) 無機粒子との共有結合を恐らく形成せしめる基、例えば粒子中のヒドロキシ基性の中心（センター）と反応し得るイソシアネート基又はアルコキシラン基あるいは粒子中のチレート化し得る中心（センター）と反応し得る塩化第二クロム又は他のチレート化剤；

(III) 重合体状分散剤と無機粒子との間に水素結合を恐らく形成せしめる基、例えば粒子中のヒドロキシ基と作用し得るカルボン酸基；

(IV) 無機粒子表面上への物理吸着を例えば炭酸子-炭酸子相互作用又はファンデルワールス力に

炭酸塩を含むアクリル系重合体の骨格にグラフト化させることによつて得られるグラフト重合体である。エポキシ樹脂系の有機単液液体の場合に使用する最適な分散剤は、 p -ニトロ安息香酸エポキシ樹脂の幾つかのエポキシ基と反応させることにより得られる重合体である。ビニリデン-炭酸ウレタン系の有機単液液体の場合には重合体状分散剤は、ウレタンをこれの中の遊離N-H基を介して α -アミノプロピルトリメトキシシランと反応させることにより形成できる重合体である。

ほとんどの場合、重合体状分散剤(II)は別個に製造されてから成形用組成物に別個に配合される物質であるであろうが、必ずしもその必要はなく、重合性有機液体(A)それ自体のうちのある成分が重合体状分散剤(II)の作用を果すこともできる。例えば、重合性有機液体として用いられる不飽和ポリエステル類の鎖中炭酸カルボン基は、無機粒子の表面上に吸着されて保留剤となることが出来る。モノカルボン酸基を末端基としてもつ

重合体連鎖は重合体状分散剤として作用するが、他方、ジカルボン酸基を末端基にもつ重合体連鎖は保留剤として作用することがあるので、かかる連鎖は避けることが好ましい。かかるジカルボン基を末端基にもつ連鎖は実質的に含まないが、相當量のモノカルボン酸基を末端基にもつ連鎖を含むよりなポリエステルよりなる重合体状分散剤は、例えば英特許第1045191号及び1051740号明細書に記載されるように、炭酸のジオールを用いて炭酸塩のポリエステルをつくり、ついでその活性部分をモノエポキシドとの反応により更に被覆させることによつて製造できる。同様に、重合体状分散剤は、無機充填剤を重合性有機液体中に分散させる工程中にその現場で形成させることもできる。すなわち、溶解和される重合体と結合できるような低分子質物質であつて溶剤的に保留剤として作用する基を含む物質を予じめ該液体中に配合して置く。例えばエポキシド基を含有する溶解和し得る重合体を、無機充填剤の分散工程中に重合性有機液体中に存在させて置き、

この液体中でエポキシ安息香酸のカルボキシル基と結合させて重合体状分散剤を形成し得る。

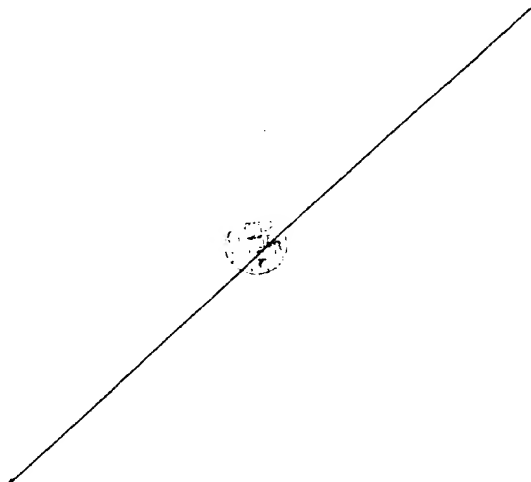
本発明で使用する重合体状分散剤(II)の割合は分散剤中の保留基の種類、選択される無機充填物質、粒子表面積と粒子間隙及び重合性有機液体の粘度に応じて広く変化し得るが、一般に満足できる割合の下限は8%重量法により測定した粒子の総表面積の0.01%である。重合体状分散剤の割合は、無機粒子が成形用組成物中で凝集せず、かつその非凝集状態を組成物の硬化中にも保つようにするため或る適当な下限をもつことが必要である。一般に、無機粒子の凝集及び破裂面積が低い場合や、重合性有機液体が予備形成の可塑性オリゴマー又は重合体を含む場合には重合体状分散剤はより低い濃度であることが要求される。ある場合の濃度以上では、重合体状分散剤の割合を増加させても無機粒子の分散安定化の面で別段の利点は見られない。

本発明による成形用組成物中に無機充填剤として二種以上の種類の被覆被覆物質を含ませる場合、

あるいは無機充填剤の他に被覆の如き材料を存在させる場合には、二種以上の異なる種類の重合体状分散剤を用いることが有利である。これらの分散剤における、“保留”用成分は無機粒子の表面の特性に応じて別々に選択できる。これら重合体状分散剤における溶解和し得る成分は同一でも異なるつてもよいが、異なる場合にはそれらの成分は前記のように相互に溶解性でかつ組成物中の他の成分とも溶解性でなければならぬ。

本発明による利点を得るためには必須ではないが、本発明の組成物は重合性有機液体(A)、成形用充填剤(II)及び重合体状分散剤(II)の他に、硬化後に得られる材料の重合体中で重合体マトリックスと無機粒子とをまわめて強く結合せしめ得る特性を与える物質を含有することが好ましい。重合体マトリックスと無機粒子とのある程度の結合は重合体状分散剤が存在するだけでも常に行われている。重合体状分散剤の特性により、分散剤は重合体マトリックス相と無機粒子との界面に存在するようになり、これら両方の相に対して粘着力を

示すからである。しかしながら、最終の機械的性質をもつ複合材料の成形品を成形用組成物から得るためには、重合体マトリックスと無機粒子との間の結合の強度は、少なくともこれら二成分のもつ内屈折率強度の低い方と同程度に大きいことが必要である。



適当な割合では、重合体マトリックスと無機粒子との所要の強い結合は、適当に選択された重合体状分散剤の使用により得ることができる。すなわち、適当な重合体状分散剤を用いると、それによつて分散剤が無機粒子と結合する力が充分強くなり、分散剤の溶解成分は硬化後の重合体マトリックス中に化学的な相互作用により十分に結合されるか、あるいはその溶解成分がマトリックス重合体のそれと互融し得る分子数をもつ液体重合体であることにより十分に結合されるので、強い結合が得られる。

しかしながら、重合体マトリックスと無機粒子とのきわめて強い結合は、無機粒子の物質中のハと結合し得る少くとも一つの基(Ⅰ)と最終の成形品複合材のマトリックス重合体と共重合あるいはグラフト化し得る少くとも一つの基(Ⅱ)とを含有するタイプの低分子状の結合剤(Ⅲ)を成形用組成物中に配合させることによつて達成又は助成させることが好ましい。無機粒子と単量体重合体との界面で前記の型の低分子状結合剤(Ⅲ)を用いる場合(図三

の本発明)には、その低分子状結合剤が重合体状分散剤(Ⅳ)と同様に、相互に結合されるべき二成分すなわち単量体重合相と無機粒子との界面に存在するように注意せねばならない。そのためには、使用される重合体状分散剤(Ⅳ)と低分子状結合剤(Ⅲ)との比率を、どちらも別々に、無機粒子表面を完全に被覆しつくことのないように、そして相互に前方が隣接面に附着される余地があるように調節すべきことが必要である。

使用される低分子状結合剤(Ⅲ)の特定な型は無機充填剤(Ⅴ)と重合性有機液体(Ⅵ)の種類により左右される。一般に、適当な低分子状結合剤は、無機粒子と多数のイオン結合、共有結合又は水素結合を形成し得るものと、反応により重合体マトリックスと結合を形成し得る基とを含む物質である。無機粒子のヒドロキシル基、金属酸化物質又は珪素質の表面をもつ無機粒子に結合する適当な基は、例えばアルコキシラン、クロキシラン及びアルキルチタネートのオリゴマー状加水分解生成物、あるいは有機酸の金属塩錯体である。無機粒子

表面が塩基性のものである場合、例えばアルカリ土金属酸塩又はアルミニウム、クロム及び鉄の無機金属の無機粒子の場合には、低分子状結合剤の適当な結合基はカルボン酸基である。カオリン粒子の如く酸性表面をもつ粒子の場合には、アミン塩の基が無機粒子結合用の基として低分子状結合剤に適当である。

低分子状結合剤(Ⅲ)において、重合体マトリックスと結合するのに適当な基は、重合性有機液体(Ⅵ)に対してその重合工程中に反応する基が代表例である。例えば、エチレン性不飽和基を含む低分子状結合剤はビニル基、ビニリデン基又は同様の不飽和単量体を含む付加重合系で界面結合剤として使用されるに適当である。アミノ基、オキシラン基又はカルボキシル基を含む低分子状結合剤は、重合性有機液体がエポキシ基を含む化合物である場合に使用されるに適当である。適当な無機粒子の界面で前記低分子状結合剤の例には、下記のものがある：-

γ-メタクリルオキシプロピル・トリメトキシ・シラン、

γ-アミノプロピル・トリメトキシ・シラン、
 γ-グリシジルオキシ・プロピル・トリメトキシシラン、
 ビニル・トリエトキシ・シラン、
 ビニル・トリアセトキシシラン、
 ビニル・トリクロロシラン、
 アクリル酸及びメタクリル酸、ならびにそれらの塩類、
 メタクリレート・亜二クロム・クロライド、
 マレイミド・プロピオン酸、
 ステリンイミド・プロピオン酸、
 α-アミノメチル・ピペリジン、
 テトラヒドロプロピル・チタネート、及びテトラブチル・チタネート

本発明で用いられる低分子量助剤の量は、一般に、重合体状物質を無機充填剤で強化する技術分野で常用される量である。ほとんどの場合、低分子量助剤の濃度を使用量の下限は充填剤粒子の表面積/100gに結合剤の約0.00/1である。所望から、前記の型の二種以上の低分子量助剤を用いてよい。

本発明による成形用組成物には、色素又は顔料を配合できる。これらの顔料成分は重合性有機液

体と無機充填剤と重合体状分散剤との完全な混合物中に溶解又は分散できる。また顔料の増付には、それを適当な顔料用分散剤、例えば英國特許第1108261号又は英國特許第949477号明細書に記載される形の顔料用分散剤の助けを借りて顔料を重合性有機液体中に分散させる従来の顔料分散法として、成形用組成物に配合し得る。

更に、本発明による成形用組成物中には、本組成物を構成する各種成分中に分散され得るが但し安定には分散されないような粗い粒状の充填剤粒子又は粗い繊維状物質を配合することもできる。ここで「粗い」とは、この粗い粒状物又は繊維ストランドの平均直径が前記の通り定義される無機充填剤微細粒子の平均直径より少くとも10倍大きいことを意味する。このような粗い粒状物が存在する状況下では、無機充填剤微細粒子の安定な分散液は粗粒状物に対して、あらかも液体としての挙動を示す。即ち無機充填剤粒子の分散液の内部全体における粗粒状物の運動に対する液の抵抗はその液のそれと等しい粘度及び密度をもつ

の融解した液体内部における粗粒状物に対する抵抗の場合と同じである。本発明による成形用組成物は粗粒状物を含有しても、その重合体化により得られる複合材において、形成された重合体は無機充填剤微細粒子と融解して、粗い粒状物に対して機械的な高い粘合作用を示す結合剤を本来、成すものである。粗粒状物と無機充填剤微細粒子との間には相互作用はないので、無機充填剤微細粒子と重合性有機液体との割合は粗粒状物が存在しない場合と異なって変化させる必要はない。

本発明による成形用組成物を製造する方法で用いられる適当な重合性有機液体(A)、無機充填剤(II)及び重合体状分散剤(III)は前記の通りである。重合性有機液体(A)は、予備形成重合体を溶解又は分散して所望ならば含有できること、また従来の重合体は、液体(A)それ自体の重合で生ずる重合体と同一でも異なることもよいことは知られよう。重合体状分散剤(III)の如く、前述の如き低分子量の界面結合剤(II)を配合することも理解されよう。無機充填剤粒子(II)を重合性有機液体(A)中に分散させる

方法は、原料を液体ビヒクルに分散させた分散液をつくるためにペイント工業で用いられる従来の技術を用いて、所望ならば前記以上の範囲で実施できる。例えば充填剤(II)がすでに所望の主成分をもつものとして入手できる場合には、その分散液は、充填剤粒子を有機液体(A)に分散させ、その分散液に攪拌力をかけて粒子凝集体をバラバラにし、そして有機液体(A)より薄くさせるピーズ・ミリング、溶解又は他の手段を用いて充填剤粒子を有機液体(A)中に分散させる方法が便利である。別法として、粗い状態の無機充填剤粒子を重合性有機液体(A)の存在下又はその成分成分中で、しかも重合体状分散剤(III)の存在下で直接に微細砕く(砕砕)することにより微細粒子を形成させることもできる。かかる微細砕法によつて、ガラスの製造で用いられるような粗い砂の如き材料に入手できる材料が無機充填剤として利用でき、散り易い微細末の取扱上の問題及び障害(例えば磨耗又は被汚染の如き微細の危険性)が回避され、こうすると、水性材料中で微細砕する通常の製造工程に代つて

形成される材料の必要量は割合が低減される。更に取くべきことには、このように無機粒子分散液(Ⅳ)の中で直接に無機充填剤を微粉化する特別な方法により製造される複合材の本発明による成形用組成物を硬化して得られた複合材は、既述の如く工程中に前記の如く低分子無機充填剤(Ⅳ)を配合、存在させる場合には、水性懸濁液中での無機充填剤の予備分散、ついで約100℃での乾燥により得られる同じ無機充填剤粒子を含む複合材の本発明による成形用組成物から製造された複合材に比べて、優れた性質を有することが認められた。この利点は、(Ⅰ)低い無機粒子を併用することにより附随して導入される化学吸着水の当初の量が比較的少ないこと；(Ⅱ)新しくつくられた無機粒子表面が水又は他の小さい分子により汚染される可能性が低減されて、重合体状分散剤(Ⅲ)及び低分子無機充填剤(Ⅳ)(存在する場合)が無機粒子表面によつて強く吸着される機会が向上されることによる。しかしながら、所望ならば、無機充填剤物質の微粉化は複合性有機液体(Ⅳ)以外の潤滑な非水性液体中で行ない、

せる工程の間又は後に導入できる。この結合剤は無機粒子の分散液中に単に導入できるが、ある手段により結合剤(Ⅲ)が無機粒子と結合されるようにすることが好ましい。例えば、結合剤(Ⅲ)が前述の如きシラン誘導体である場合には、充分な水を系に存在させるか又は系に添加して該シラン誘導体を完全に加水分解させるようにと前記の結合剤に有利であり、この加水分解は加熱及びN-アルキルアミン又はジアルキル錳ジカルボキシレート(Ⅲ)の如き適当な触媒の添加により促進できる。

本発明による成形用組成物は優れた貯蔵安定性を示し、貯蔵しても容易に再分散される。沈降を防止したい場合には、材料及びコロイド分野で周知のようにベントナイトクレイ、ヒュームドシリカ、水酸化ヒマシ油又は他の物質を添加するとよい。

本発明による成形用組成物は、これを完全に重合させ硬化(キュア)し得る有利な性質を有し、硬化によつて、無機充填剤粒子を分散して含み且つこれに強化された有機重合体マトリックスより

しかもその非水性液体を乾燥、除去し、ついで無機粒子を含む液体(Ⅳ)中に再分散させることもできる。

無機充填剤物質として100～500マイクロンの範囲の粗いものを微粉化して、より小さい粒子を形成することは、用いる無機物質より細くかつ堅固な無機充填剤(好ましくは球状又は円筒状)を用いて、この粒子の大きさと充填剤の最初の平均粒度との比を約10:1から100:1(重合性有機液体がきわめて粘性の場合)までにして、慣用のボールミル、弾性ボールミル(磨砕機)又は振動ミルにより容易に行われる。きわめて微細な粒子又は特別な粒度分布を提供する無機粒子にするには、異なる大きさの無機充填剤を用いて多次分散するか、あるいは寸法の異なる無機充填剤を用いることが必要とされる。

本発明による成形用組成物に低分子(Ⅲ)の界面活性剤を配合する場合に、これは無機粒子を重合性有機液体(Ⅳ)中に再分散させる工程、あるいは必要の場合により無機粒子を微粉化により形成さ

せる多成分系の複合材成形品を製造できる。本組成物の延伸又はそれ以上の混合物を硬化させて複合材成形品を製造することもできる。

前記の通り、本発明による成形用組成物は微細粒状無機充填剤を高い固体容積率で含有するにもかかわらず、きわめて低い粘度と良い流動性を保持することが特長である。例えば、無機充填剤微細粒子を50及び50重量%含む組成物でも、重合性有機液体のそれ自体の粘度のそれぞれ10倍及び100倍の相対粘度を示すにすぎない。かかる材料の相対粘度は、非微細の単分散された球形粒子の場合に得られる最小値にほぼ近いものである(J. Applied Polym. Sci., 13, 2007-2021(1977)参照)。

例えば、本発明によると、有機液体(Ⅳ)として0.5センチポイズの粘度をもつメチルメタクリレート(Ⅲ)の如き単液を用いた場合には、無機充填剤微細粒子の50重量%を含む組成物は5センチポイズの粘度を、また50重量%を含む組成物は50センチポイズの粘度をもつにすぎない。5ポイズ

の粘度をもつ樹脂/単量体の混合物を有機液体(A)として用いる場合には、 50 及び 50 重量部の充填剤濃度の分散剤について、それぞれ 50 及び 500 ポイズの粘度を示すにすぎない。

本発明による成形用組成物は、その粘度がきわめて小さい樹脂組成物においても低いこと、即ち組成物が小さい樹脂組成物においてニュートン流れもしくはそれに近い性質のものであり、かつ展着もしくは脱離充填剤によつて露出される隔壁性をもたないという別の特長がある(しかしながら、この組成物もベントナイトの如き沈降防止剤を含ませた場合又は重合性有機液体(A)そのものが揮発性である場合には若干の隔壁性となり得る)。また無機充填剤が微細粒度をもつために、成形及び硬化工程において低粘度の樹脂中でもその粒子の沈降傾向がほとんどなく、また本組成物に剪断力をかけられた際、通常の糊スラリーの如き空孔形成を惹起する如き膨大(dilatational)キャビテーションの傾向が全くない。

本発明による成形用組成物を成形するに当つて、

常用される成形法のほとんどの場合、本組成物はそれを成形すべき温度及び剪断条件下で 1000 ポイズ以下の粘度をもつことが好ましい。しかしながら、ある用途についてはこの限界値より高い粘度も許容される。一方、低圧成形法を使用する場合に、本組成物の粘度は 100 ポイズを越えないことが好ましい。一般に、重合性有機液体の粘度、充填剤の量、充填剤粒子の粒径分布、重合体状分散剤の性能及び使用量の如き種々のパラメーターを、所定の成形技術について許容し得る粘度をもつ成形用組成物を得るよう調節することは当業者には容易になされる。

前記の特色により、本発明による成形用組成物からの成形は、従来公知の微粒子充填組成物の場合ではその高い粘度、しばしば非線形的粘度を示すために採用できなかつた成形法で行うことが可能になる。

更に、微細粒子の高割合の存在は直接に本発明による組成物から大気圧又は大気圧よりわずかに高い圧力において大きい成形品の注射加工を容易

にし、重合性液体により硬化中に発生される重合熱は充填剤の質により吸収、消散される。この原因は単量体の沸騰によるボイド形成の機会を実質的に低減し、充分な無機充填剤が存在する場合に、重合中の温度上昇がたとえ金型に対する熱損失がない場合(この状態は実際上肉厚成形品の場合に起る)でも単量体の沸騰を誘発しないために、ボイド形成の機会を完全に排除できる。しかしながら、組成物の「放熱」能力が単量体の沸騰を阻止するに充分でない場合、例えば単量体の沸騰近くの温度で早期重合が開始される場合には、ボイド形成は硬化工程への架橋反応の導入により組成物の早期ゲル化を生起させることによつて防止できる。付加重合体に基づく組成物の場合にはこれは、重合性液体の主成分がメチルメタクリレートである場合のエチレンジリコール ジメチルシリートの如き重合性液体の一部を含む多官能低化合物の存在により達成できる。別法として、重合性液体中に存在する多数のヒドロキシ基を含むオリゴマーとポリイソシアネートとを反応させつ

て硬化をフリーラジカル開始付加重合により完結させる如く、別個のゲル化反応を導入することもできる。

所望ならば、本発明による組成物の硬化は大気圧より高い圧力で密閉金型を用いて行うこともでき、この場合早期硬化が架橋反応の不存在下で単量体を揮発させずに可塑となるが、これは為難な装置を要しかつきわめて大きい成形品の場合には不都合である。

本発明による成形用組成物からの製品の成形加工には種々の方法が使用できる。組成物は成形混合物を金型に流し込み、重合を開始させることによつて簡単に成形できる。かくしてシート、棒、ビーム及び他の好都合な成形品を容易に得ることができる。重合の開始は熱活性化触媒によりあるいは電熱又はより低温度における硬化が要求される場合には成形直前の触媒の添加により生起され得る。簡単な注射法の好ましい変形は流動硬化性組成物を低圧下で密閉マツタド金型中に注入することである。この方法の場合 10 p. s. i. より低い

圧力が要求されるので設備を金型が使用でき、かつきわめて大きい表面積の成形品を形成できるが、これに対し慣用の充満成形物の場合にははるかに高い圧力が通常要求される。この方法の別の変形は、分散物を金型中に注入する前に金型を繊維ストランドで潤して分散物が繊維ストランドのメッシュ中に浸入するようにする方法（“レスインジェクション”法）である。この場合もまた低圧が必要とされるだけで大きい表面積の成形品が形成できる。繊維ストランドで潤された閉鎖金型中に反応性樹脂を注入することにより、付加的利点、例えば樹脂/樹脂分散物を成形する困難の回避、手抜き成形の場合より良好な再現性並びにボス及びリブ中の成形可能性をもつ二つの表面の形成等を得ることも知られているが、これは従来高充満剤含有量の組成物についての方法としては実施されなかつた。従来公知の充満成形物は余りに高い粘度的のものであるかあるいは繊維メッシュにより分別される粗いもしくは凝結された粒子を含むものであるが、これらの組成物は共に金型が充満

されるのを妨げる高い逆圧を生ずる。しかしながら、本発明による組成物の多くは粘度がきわめて低くかつ微細の非凝結粒子を含有するので、繊維メッシュ中を通過しそのメッシュを浸透させることができる。

この方法で使用される繊維は有機質でも無機質でもよく（例えばガラス又は金属）のものでよく、これらの混合物でもよい。繊維はマット状で金型中に導入するのが最も好都合であるが、少量の内層で結合させた繊維断ストランド及びスプレーアップ予備成形体も使用できる。一般に繊維メッシュは、その大部分が充満剤の平均粒径より倍長が1倍、好ましくは10倍大きい孔を有するべきである。この条件は、 $\phi 0.5$ までの容積の繊維については充満剤の粒径の少くとも5倍、好ましくは少くとも10倍である太さの繊維ストランドから形成された繊維メッシュを用いることによつて最も容易に達成される。この型の通常の繊維メッシュは商業的に入手でき、ガラス繊維の場合にはメッシュはストランド長さ30～1000本の10ミ

クロンファイブールを含むマルチファイブール状ストランドとして得られる。

充満剤粒子の形状と同じか又はそれ以下の直径をもつ繊維から形成されたメッシュを用いることもできるが、これはより小さい繊維容積の場合だけである。

繊維を含む嵌合材はまた、本発明の硬化組成物と樹脂混合繊維との嵌合物の手抜き成形及び加圧成形の如き慣用法により製造することもできる。この場合にも低粘度が利点となり、低い成形圧が使用されかつ浸潤及び脱脂が容易になる。

サンドイツナ型の複合成形品は射出成形法により有利に製造できる。例えば、微細気泡体であり得る芯材を全体的に包囲することができ、この芯材と本発明による高モジュラス高強度の嵌合材の繊維との組合せにより軽質できわめて剛性を強い構造体が製造される。この芯材を金型中に入れ、ついでそれを密閉し、その周囲に本発明の流動性硬化組成物を注入する。又は繊維マットを金型中に芯材と一緒に導入することもできる。繊維マッ

トは芯材を金型中に位置付けついで樹脂成形品の補強を強制化するのに役立つ。かかる技法は本出願人の英国特許第10311/72号明細書に記載されている。

芯材の包囲はまた、流動性組成物を芯材の周囲上にその金型中の熱入前に浸透させてついで金型を密閉して満剰の液体を圧搾除去することによつて行うこともできる。同様に繊維マットを芯材の周囲上にその金型中の熱入前に置くことができる。

サンドイツナ成形品の別の型は本発明の硬化性組成物をその硬化工程中に予備成形シート又はシエル成形体の片側に結合させたものである。例えば、シエル成形体をプラスチックシートから真空成形し、その終部にマツチド命型を密閉サビタイを形成させるようにし、このサビタイ中に硬化組成物を注入しついで硬化させる。かくして、本発明による硬化嵌合材をプラスチックの片側に結合させた嵌合製品が得られる。この方法により肉厚のプラスチック成形品を剛直化かつ強化でき一方、無可塑性プラスチックの真空成形の

簡便性と本発明による複合材の低圧注入の好便性及び成形性とを組合せることができる。

本発明の硬化性組成物はまた熱成形態により初めに中空成形品及びパイプを併せることもできる。この目的には、流動性組成物を金型中に入れ、この金型を製品の形状に於いて一つ又は二つ以上の軸上で回転させ、その間に硬化を行う。この場合にも、成形体の撓曲がなく、脱脂の容易及び流動性組成物の良好な流動性のために、形の大きい個のない成形品が容易に製造できる。更に硬化物を随意に金型中に導入できる。

前記の如き硬化成形品は所望ならば、機械加工及び接合により更に加工できる。又くべきことに、本発明による硬化複合材は、マトリックス重合体が高品質である場合にはそのガラス転移点以上の温度で、該重合体が結晶性である場合にはその融点以上の温度で硬化なしに熱成形できかつ大きく延伸できる。例えば、加熱シートをそれに正又は負の圧力をかけて絞り成形することにより成形品に加工できる。薄く結合されたもしくは被覆され

た粗い粒状充填剤を含む従来の複合材は通常低い変形率で白化し破壊するので通常この方法では熱成形できない。

前記のすべての成形加工法において、硬化された複合材の金型への付着を防止しかつ良好な表面仕上げを得るために、内部又は外部脱脂剤を使用することが有利である。この技術は当業者には周知である。内部脱脂剤の例は脂肪族のアルカリ金属又はアルカリ土金属塩及びアルキルホスフェート及びその中和鹽等である。油溶性外部脱脂剤は金型上のポリ(テトラフルオロエチレン)、シリコン及びポリビニルアルコールの被覆である。

本発明による成形用組成物を硬化して得られた多成分系複合材の成形品では、その中の重合体マトリックスと無機充填剤粒子とが互に強く結合して合っており、その成形品は機械的性質と物理的性質とが両方とも予期外に秀れている。この理由としては、配合した無機充填剤粒子の含量を前述した最大限にまで増量するに比して、固さも強度も増大し続けるからである。また、その成形品は、

その中のマトリックスの重合体が本来有している衝撃強度を大巾に保有しており、その衝撃強度が増強される場合もある。

石英及びアルミナの如き高いモース硬度をもつ粒子を使用する場合に硬化複合材はきわめて良好な耐摩耗性を有する。更に複合材は未充填重合体の場合より実質的に耐火性であり、その燃焼時でさえ火災に対する寄与が小さく、火災の大きさ及び伝播速度が小さい。特に高い耐火性を有する複合材は、加熱時に放出される水と水を全体的又は部分的に含有する微細充填剤、例えば酸化アルミニウム三水塩及び酸カルシウム半水塩を用いることにより得ることができる。

複合材に前記の如き粗い繊維を含ませた製品は著しく強化される。粗い粒状成分の使用は $T_g/W\%$ を阿える無機含量をもつ複合材を形成させることができ、この複合材は強度は未変性マトリックス重合体の場合より小さいが、慣用の硬水性セメントより著しく強かつ耐摩耗性である。

前記の機械的性質の範囲及び可能な成形加工法

から明らかなように、本発明による複合材はきわめて広範囲の用途に適当である。

達成される良好な表面仕上げ、耐摩耗性、顔料着色の容易性及び耐火性を利用した物品は加工物表面、裝飾壁タイル、キャビネット家具、臨時テーブル及び衛生陶器などである。複合材の高い剛度と強度及び“レスインジェクション”法による大きい内径のシエル型成型品の加工容易性を利用した物品は、例えば自動車の車体、風呂、ポート及びテアプレセル等である。熱成形により製造できる物品はパイプ、サイロ、自動車の車体、玩具及び貯槽等である。

次に本発明を実施例により更に説明するが、実施例中及び多は特記しない限り条件によるものである。硬化組成物は特記する場合を除いて注射により厚さ約 3mm のシートに成形される。製品の曲げ弾性率及び強度は三点曲げ試験(ビームの長さ 10.16cm であり、曲げ速度は $3\text{mm}/\text{分}$ である)により 3.3MPa で測定される。衝撃強度はすべて $8.8.278\text{J}$; 第2部、方法 $306D(1970)$

に記載されるシャルピー衝撃試験機を用いて23℃で測定される。耐摩耗性は各試験において0.8/0円盤及び1000サイクルについて1000gの荷重を用いてテーパー摩耗試験機(Taber Instrument社製)により測定される。この場合試験料を試験前後に秤量し、1000サイクル当りの重量損失を記録する。粒度分布は周知のクーラー(Coulter)カウンター法により測定される。

実施例1

本例は重合体状分散剤としてメチルメタクリレートと石英シリカからの流動硬化性組成物の製造に関するものである。

重量分析法により測定して5.0 ml/gの表面積及び次の粒度分布：

10ミクロン以下の粒子、数に限りあり(97.5重量%)

50ミクロン以下の粒子、— (100.0重量%)

をもつ乾式粉砕され型製分級された微細石英シリ

カ(Pennsylvania Glass Sand社製のMinneall 3)を、ゲル溶液クロマトグラフィー(G. P. C.)により測定して20000のMWをもつ共重合体分散剤(メチルメタクリレート8/1.4部、エチルメタクリレート9.6部、ベンジルトクロライド4.2部で重合されたジメチルアミノ-エチルメタクリレート4.8部)1.7重量部(シリカに蒸着)の存在下かつ γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン1.8重量部(シリカに蒸着)の存在下でメチルメタクリレート("Topanol" A^{*}分散剤100 ppmを含む)中に分散してきわめて流動性の非凝集分散液(20℃におけるFord #4カップ粘度は1秒より小さい)を得た。この分散液はシリカを67重量部(50重量部相当)含む。

この分散液100重量部を100℃で加熱し、ついで室温に冷却し、"Perkadox" Y/6^{**}開始剤0.6部(単量体に蒸着)を添加した。重合を開始させた分散液をMelinex^{***}フィルムで内張りした平板金型中に注入し、50℃で2時間、80℃で2時間加熱した。かくして得られた注製

品はきわめて光沢があり、傷がなく、シリカ50重量部を含むしかつ12.6 ON/mlの曲げ弾性率、110 MN/mlの曲げ強度及び6.0 KJ/mlのシャルピー衝撃強度(切欠きなし)を有していた。

* "Topanol" Aは、 γ -ジメチル- ω -tert-ブチルフェノールについてのI. O. I社の登録商標である。

** "Perkadox" Y/6はビス(γ -tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートについてのAKZO-Novadelの登録商標である。

*** "Melinex" は二伸配向されたポリ(エチレンテレフタレート)シートについてのI. O. I社の登録商標である。

実施例2

実施例1をシリカの割合を増加させて同様に反復した。すなわち、実施例1と同じ成分を用いて、但しメチルメタクリレートを少なくして20℃で1秒のFord #4カップ粘度をもつ6.9重量分散液を得た。これを実施例1と同様に硬化して52.5重量部のシリカ増量、12.8 ON/mlの曲げ弾性率及び

110 MN/mlの曲げ強度をもつ割れ目のない光沢あるシートを得た。

実施例3

実施例2をシラン誘導体を省略して反復した。20℃で1秒のFord #4カップ粘度をもつ流動性分散液が得られ、これを実施例1と同様に硬化して実施例2の場合より若干弱くかつ微細シリカ容量2.5重量部の傷のない光沢あるシートを得た。

実施例4

本例では、実施例1~3の重合体状分散剤の代りにカルボン酸がシリカ粒子への定着のために存在する異なるアクリル共重合体を使用した。

実施例1で用いた分散剤の代りに、MW(G. P. O.による)110000の共重合体分散剤(メチルメタクリレート9.8部、メタクリル酸2.8部)をシリカに蒸着3.8部使用して実施例1を反復し、流動性分散液を得た。最終的に得られた注製品は光沢があり傷がなくかつ10.8 ON/mlの曲げ弾性率、127 MN/mlの曲げ強度及び6.5 KJ/mlのシャルピー衝撃強度を有していた。

比較例 A-D

原台体状分散剤を存在させる複製性を説明するため、前記と同じ石英シリカを用じ最高を含むが原台体状分散剤を省略するかあるいはその代りに慣用の分散剤を用いた種々の組成物についての試験を示す。

比較例 A

実施例ノと同じ石英シリカ(67部)をメチルメタクリレート33部中で剪断したところ、全く流動性のない粉末状ケーキが得られた。

比較例 B

実施例ノに記載の石英シリカ(67部)をメチルメタクリレート3ノ、2部と γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランノ、4部との混合物中で剪断した。きわめて流動な複製混合物が得られ、これは注型をきかつた。これを金型中に加圧投入し、実施例ノと同様に硬化させると割れ目及び傷のあるシートが得られた。

比較例 C

実施例ノに記載の石英シリカ(67部)をメチ

ルメタクリレート30部、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランノ、4部及びステアリン酸ナトリウムノ、2部の混合物中で剪断した。流動な複製混合物が得られ、これは高粘度のため注型できず、これを金型中に加圧投入して実施例ノと同様に硬化させると割れ目及び傷のある複製品が得られた。

比較例 D

ステアリン酸ナトリウムの代りにノニルフェノール/エチレンオキシド断分物を用いて比較例Cを反復した。

複製混合物が得られ、これは割れ目及び傷のある複製品を与えた。

比較例 E

ステアリン酸ナトリウムの代りにセチルピリジニウムプロマイドを用いて比較例Cを反復した。

複製混合物が得られ、これは割れ目及び傷のある複製品を与えた。

比較例 F

実施例ノ〜Eに記載の複製組成物のマトリツク

ス原台体と対比した複製性機械的性質を説明するため、実施例ノで用いたメチルメタクリレートを一条件下で原台させた。得られた原台体は、 5.0 GN/m^2 の曲げ弾性率、 100 MN/m^2 の曲げ強度及び $6-8 \text{ KJ/m}^2$ の衝撃強度を有していた。

実施例3-1ノ

これらの実施例では微細な石英シリカの分散剤を粗いガラス形成用珪砂の単量体中での微粉砕(破砕)により調製した。

実施例3

80〜86部が150〜200ミクロンの粒度をもつ粗いガラス形成用珪砂(Harrison Meyer 4443ノ)3ノ、2部、メチルメタクリレートノ、33部、 γ -メチルアタリルオキシプロピルトリメトキシシラン0.43部(シリカに基つき0.15部)及び共原台体分散剤(O. P. C. による1/10000のMwをもつメチルメタクリレート/メタクリル酸98:2共原台体)2.8部を $\frac{3}{4}$ インチのステアタイトボールノ、50部と一対に2ガロンのボールミルに投入した。この投入物にボー

ル間のボイドの比率1/1である。このミルを60 r. p. m. で24時間回転させた。ボールを分解後、単量体中の微細石英シリカ73部を含む分散物が得られ、これは20℃で38秒のFord #4カップ粘度及び25℃で20ノ、1秒の剪断粘度で0.4ボイズの粘性を有していた。かくして得られた石英の粒度分布は次の通りであつた:

10ミクロン以下の砂子、数に99.7% (33.0%)

50ミクロン以下の砂子、 — (100.0%)

珪砂の微粉砕後の表面積は約 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記珪砂の表面積は $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい。

この分散剤ノ、73.78にメチルメタクリレートノ、33.3部及びPerkadox Yノ、6部(全単量体に基つき2部)を添加した。ついで分散物を実施例ノと同様に注型し、硬化した。シリカ67部(50部基つき)を含む光沢のある無傷のシートが得られ、その機械的性質は後記例1に示される通りである。

実施例4

実施例3に記載の微粉砕工程をシラン誘導体を使用せずに反復した。かくして、実施例3の分散物と同様の粘度及び流動特性をもつメタルメタクリレート中のコロイド状微細シリカ7.5%の流動性分散物が得られた。この分散物17.5g及びメタルメタクリレート15.5g及びPerkadox Y16開始剤1.1gを添加した。ついで分散物を実施例1と同様に注脂し、硬化した。シリカ47%（30重量%）を含む光沢のうる無偏のシートが得られ、その機械的性質は第1表に示される通りである。

比較例0

実施例4に記載の微粉砕工程を共重合体安定剤を使用せずに反復したところ、ステアタイト粉砕媒体から分離できない凝集混合物が得られた。

実施例7

実施例4に記載の分散物17.5g及びメタルメタクリレート15.5g、Perkadox Y16開始剤

1.1g及びγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン0.1g（シリカに占める0.5%）を添加した。この分散物を24時間放置し、ついで実施例1と同様に注脂し、硬化して第1表に示される機械的性質をもつシリカ50重量%を含む光沢ある無偏のシートを得た。

実施例8

実施例7を反復したが、但し分散物を開始剤の添加前にシラン誘導体の存在下で100℃に5分間加熱しついで室温に冷却し、硬化した。かくして、第1表に示される機械的性質をもつシリカ50重量%を含む光沢ある無偏のシートが得られた。

実施例9

実施例7を更にα-プロピルアミン0.050gを添加して反復した。硬化生成物の機械的性質を第1表に示す。

実施例10

実施例3に記載の粗い塊砂1560g、蒸留水400g及び水酸化ナトリウム1.4gを $\frac{2}{5}$ インチのステアタイトボール3300gと共に1ガロン

のボールミルに投入した。このボールミルを実施例3と同様に24時間回転させ、ボールを投入物から分離後に微細塊砂の水中流動性分散物を得た。シリカは微粉砕後に実施例3の場合と同様の粘度を有していた。ついで分散物を、pHを酢酸で2.5に調節した5%水溶液としてのγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン0.1%（塊砂に占める）で処理した。この分散物を一晩空気乾燥し、ついで1gまでの割合で24時間乾燥した。かく得られた乾燥状態のシラン処理シリカ30.4gにメタルメタクリレート単量体15.5g及び実施例3に記載の共重合体分散剤1.1gを添加した。この分散物を1時間剪断して粒子を均分散させ、安定な流動性分散物を得た。ついでこの分散物を実施例1と同様に混合させ、注脂し、硬化して第1表に示される機械的性質をもつシリカ50重量%を含む偏のないシートを得た。

実施例11

実施例3をγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランの代りにγ-アミノプロピル

トリメトキシシランを用いて反復した。得られた注脂品の機械的性質を第1表に示す。

表 1

	組 成 物 の 説 明	曲げ弾性率	曲げ強度	シャルピー衝撃強度
		UN/m ²	MN/m ²	KJ/m ²
実施例3	シラン誘導体を微粉砕後に添加	12.5	115±6	6.8
実施例4	シラン誘導体添加せず	12.0	60±3	2.5
実施例7	シラン誘導体を微粉砕後に添加	12.0	78±3	3.9
実施例8	シラン誘導体を微粉砕後に添加し、ついで加熱	13.0	120±4	6.4
実施例9	シラン誘導体を微粉砕後にγ-プロピルアイン 触媒と共に添加	13.0	120±9	6.3
実施例10	珪砂を水中で微粉砕し、シラン誘導体で処理し、 乾燥しついで単量体中に再分散	12.0	73±4	3.7
実施例11	実施例3〜10とは異なるシラン誘導体を使用	13.0	74	1.8
比較例F	未充填電合体マトリックス	3	100	4-8

表1表において、実施例3の結果は微粉砕工
中に電合体状分散剤と共に界面結合剤を添加する
場合の効果を、それを微粉砕後に単に添加する場合
(実施例7)又は水性微粉砕シリカを予め処理
する場合(実施例10)と対比して説明せるもの
である。実施例8及び9は界面結合剤の利用度を
高めるための加熱及び触媒処理の有利性を説明す
るものである。実施例11の製品の比較的貧弱な
性質は電合体マトリックスと反応し得る界面結合
剤の選択の重要性を示し、実施例4は結合剤の添
加を省略しても同様の結果が得られることを示す。

比較例 H-1

これらの例は無充填剤の微細粒子を用いる電
合体性を説明するものである。

比較例 II

実施例3の粗い珪砂(平均粒径2.50ミクロン)
を実施例3に記載のメタルメタクリレート、シラ
ン誘導体及び電合体状安定剤と混合して注製が不
可能なほど迅速に沈降するシリカ4.7%を含むス
ラリーを得た。比較試料を得るために、珪砂を实

施例3に記載のシラン誘導体及び電合体状分散剤
と共にポリ(メタルメタクリレート)7.8%及び
メタルメタクリレート3.1%のシロップ中にス
ラリー化した。かくして得られたシロップスラ
リーを100℃に5分間で加熱し、冷却し、ついで
実施例1と同様に電合体を開始させ、注製した。硬
化中金属を回転させて沈降を阻止した。かく得ら
れた注製品はシリカ粗粒子の存在による荒い表面
を有していた。この製品の機械的性質を解り表に
示す。

比較例 I

ボールミルを実施例3に記載の粗い珪砂、単量
体及び他の成分で磨いた。但し、この混合物を20
時間ではなくわずか1時間微粉砕した。かくして、
次の粒度分布をもつ粒子を含むスラリーが得られ
た:

10ミクロン以下の粒子、数%より4.4%(7.8%)
30ミクロン以下の粒子、 - (2.9%)
100ミクロン以下の粒子、 - (3.5%)

150ミクロン以下の粒子、 - (94%)

従来法により調製した粒子の表面積は0.6 m^2/g であつた。このスラリーは直接注型するには余りに迅速に沈降するので、ポリ(メタルメタクリレート)を添加し、メタルメタクリレートと溶媒させて重合体対単量体の重量比が1対4.6である最優い可能なシロップをつくつた。ついでこのシロップスラリーを100℃に5分間で加熱し、冷却し、重合を開始させ、実施例1と同様に注型し、沈降を阻止するため銅板金型中で硬化した。得られたシートは粗い非砂粒子の存在のため点い表面を有していた。この製品の機械的性質を以下表に示す。

表 1

試料	粒径 (重量%)	伸び強度 ON/ m^2	引張強度 MN/ m^2	衝撃強度 KJ/ m^2
実施例8	10ミクロン以下 55%	13.0	1.10	6.1
	30ミクロン以下 100%			
比較例1	100ミクロン以下 55%	10.9	7.1	3.1
	150ミクロン以下 94%			
比較例H	100ミクロン以下 50%	9.7	5.7	2.4
	150ミクロン以下 97%			

上記の結果は、粗粒子スラリーを処理する問題に加えて、粗粒子を用いた場合には実施例8により例証される本発明の製品の性質に比して著しく劣る機械的性質をもつ製品が得られることを示す。実施例1、2及び3

実施例3の方法をシラン誘導体の割合をシリカに基づき1.5%に増加させて反復した。硬化剤にメタルメタクリレート換度を硬化注型品中の結晶シリカ換度がそれぞれ50%、55%及び60%重量% (67%、72%及び78%重量%) になるように調節した。得られた硬化製品の機械的性質を以下表に示す。

表 2

試料	シリカ 割合%	伸び強度 ON/ m^2	引張強度 MN/ m^2	衝撃強度 KJ/ m^2	1000gの重量で1000マイクログラムに減少された重量で表したチーベ-単位値
12	50	12	1.28	6.1	-
13	56	14.5	1.35	6.1	-
14	60	13.3	1.50	6.1	1.3
比較例	0	3	1.00	6.1	9.9

上記の結果は同化複合剤の機械的性質が粒子界面の増加につれてどの程度増大し続けるかを示すものである。更に、磨粒剤の結晶は樹脂重合体と比較して7倍の改良が得られることを示す。

比 較 例 3

実施例12～14に開示の方法によるシリカ60を含む重合体の形成を、シラン錯体は使用しない重合体分散剤を省略して行ったところ、材料及び性能のある材料が得られた。

実施例15

実施例15と同様の材料外に、平均粒径200ミクロンの細い β -クリストパル石并粉2726 50g、メチルメタクリレート(Topanol A/100 ppmを含む)90g、85g、 γ -メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン7.5/1g及びメチルメタクリレート/メタクリル酸98:2共重合体分散剤57.8gをステアライトボール9700gを含む5ガロンのボールに入れ入れた。このボールを60 rpmで20時間回

転させ、ついでメチルメタクリレート25gを添加した。このボールを更に4時間回転させ、得られた分散物をボールから分離した。この分散体分散物はクリストパル石シリカ及び粒子を77.8重量%含有し、分散体の粒度分布は次の通りであつた：

10ミクロン以下の粒子、数%より99%	(70重量%)
50ミクロン以下の粒子、	(99%)
75ミクロン以下の粒子、	(100%)

この分散体30g部にPerkadox Y / 6開始剤1.1g部を添加し、ついでメチルメタクリレート9.6g部を添加させた。この分散物を磨製剤で磨いたステンレス鋼製シート金型中に押し込み、ついで実施例1と同様に硬化した。かくして、シリカ及びメチルメタクリレート含有量(1/100重量%)を含む光沢ある無垢のシートが得られた。この製品の機械的性質は曲げ弾性率/6.60 GN/m²、曲げ強度/39.7 MN/m²、衝撃強度4.9 KJ/m²であつた。

実施例16-17

これらの実施例では、無機充填剤の重合性媒体中の分散物を酸性共重合体分散剤のカルシウム塩をその場で生成させることによつて安定化させるものである。

実施例16

実施例15に開示の細い β -クリストパル石并粉/333.5g、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン3.82g、メチルメタクリレート/20g、メチルメタクリレートとメタクリル酸とのモル比25:1共重合体/4.15g、硬化カルシウム0.36g(共重合体分散剤中に存在する酸に当るモル当量)及びメチルメタクリレート(Topanol A/100 ppmを含む)55.67gの混合物をステアライトボール5200gと共に1ガロンのボールに入れ入れた。このボールを24時間回転させて実施例15と同様の粒度分布をもつ粒子75%を含む分散体を得た。この分散体は2 r.p.m.20℃で0.8ボイズのブルックフィールド粘度を有していた。硬化カルシウムを使用せずに

得られる同様の分散体は2 r.p.m.で3.3ボイズの粘度を有する。前項の分散体28g部にメチルメタクリレート2g部及びPerkadox Y / 6開始剤2.0部を添加した。この段階で分散体のブルックフィールド粘度は0.2ボイズであつた。この分散物を実施例1と同様に注ぎ、硬化してシリカ及びメチルメタクリレート含有量を含む光沢あるシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率/0.35 GN/m²、曲げ強度/1.3 MN/m²、衝撃強度5 KJ/m²であつた。

実施例17

実施例15に開示のボールに入れられた分散体280部、メチルメタクリレート単重合体中のメチルメタクリレート/ブチルメタクリレート(10重量比90:10)共重合体の45%溶液22.52部及び炭素にメチルメタクリレート単重合体/7.8部をPerkadox Y / 6開始剤1.8部と共に添加した。この段階で分散体のブルックフィールド粘度は20 r.p.m.20℃で3.3ボイズであつた。

この分散物を実施例1と同様に注ぎ、硬化してシリカ及びメチルメタクリレート含有量を含む光沢あるシ

ートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率 10.50 GN/m^2 、曲げ強度 11.2 MN/m^2 、衝撃強度 5 KJ/m^2 であつた。

実施例18

下記の成分を $\frac{3}{8}$ インチのスタアタイトボール60粒を含む25ガロンのボールミルに投入した：

粗いクリストパル石粉砂 (岩田所/5に割合のもの)	260g
メチルメタクリレート (Topanol A 100 ppmを含む)	10g
Mw 50000 (G.P.O.による)のメチル メタクリレート/ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体 (重量比95:5)	26.3g
γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン	7.1g
水	1.5g

実施例19

1クオートのミルに下記の成分を投入した：

トンネル炉中で焼成した平均粒径 200ミクロンの粗いカオリン (“Molochite” 60-80°)	324g
メチルメタクリレート (Topanol A 100 ppmを含む)	113g
γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシ シラン	0.6g
Mw 100000 (G.P.O.による)のメチル メタクリレート/メタクリル酸(98:2) 共重合体	2.8g
$\frac{3}{8}$ インチのスタアタイト ボール	1050g

このミルを90 r.p.m.で24時間回転させて、
細微カオリン76.3gを含む微細分散物を得た。この分散物の最終粒度分布は次の通りであつた：

この投入物とボール間のボイドの割合は1/1である。

このミルを60 r.p.m.で $\frac{1}{2}$ 時間回転させると、
実施例1と同様のクリストパル石粉分散物をもつ
分散物が78%より高い収率で得られた。この分散物
は微細クリストパル石70% (50%程度)を含有し、
2 r.p.m.20で0.05ボイズのブル
ンタフィールド試験を有していた。メチルメタ
クリレートを若干減量させると0.4ボイズの試験
をもつ78% (55.6%程度)分散物が得られた。

固体含有70%の分散物に、内添剤として
Zelac NB (du pont社)として知られるアルカノ
ールアミンで中和された脂肪族ホスフェートを分
散物に均す0.1%量及びPerkanox Y 16をメ
チルメタクリレートに均す2%量添加した。この
分散物を実施例1と同様にガラス平板成形中に焼
し込み、硬化してシリカ5%程度を含む光沢あ
る無垢のシートを得た。その機械的性質は曲げ弾
性率 12.1 GN/m^2 、曲げ強度 14.0 MN/m^2 、衝撃
強度 8.0 KJ/m^2 であつた。

10ミクロン以下の粒子、数%より99.5% (70%)

50ミクロン以下の粒子 — (95%)

75ミクロン以下の粒子、 — (97.5%)

100ミクロン以下の粒子 — (100%)

この分散物を更にメチルメタクリレートで均
し、実施例1と同様に混合を開始させ、硬化して
細微粒子50%程度を含む無垢のないうシートを得た。
その機械的性質は曲げ弾性率 13.6 GN/m^2 、曲げ
強度 15.0 MN/m^2 、衝撃強度 6.6 KJ/m^2 であつた。

“Molochite”はユナイテッドと無垢形シリ
カ5%との混合物についての English China
Clay 社の登録商標である。

実施例20

1ガロンのボールミルに下記の成分を投入した：

粗いアルミナ三水塩	1432g
(比重300以上80%；割合3%、 蒸留水0%)	
γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン	3.5g

メチルメタクリレート/タタ配合の共重合体分散剤	14.6g
メチルメタクリレート (100ppm Tapanol A)	556.84g
$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール	5200g

このミルを60 r.p.m.で10時間回転させてアルミナ三水は7.2gを含むメチルメタクリレート中の懸濁液分散剤を得た。この分散剤を例1と同様に重合を開始させ、注型し、硬化して曲げ弾性率/3.8 GN/m²及び曲げ強さ80.7 MN/m²の機械的性質をもつ光沢ある無色のシートを得た。このシートはブレンゼンパーナー炭と1分間加熱させた場合にも腐蝕しなかった。

実施例21

実施例20の方法を下記の成分をミルに装入して反復した：—

タタ配合/タタ配合の新しいメタクリスト	3478.6g
パール石砂	

し、実施例1と同様に重合を開始させ硬化させて、タタ配合パール石及びメチル30重量分を含むシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率/0.6 GN/m²、曲げ強さ/18.9 MN/m²、破壊強度5.9 KJ/m²であつた。

メチルメタクリレート/タタ配合の共重合体分散剤	223.00g
メチルメタクリレート (100ppm Tapanol A)	1045g

1-メタクリルオキシプロピル トリメ トキシ レラン	7.1g
-------------------------------	------

実施例1/タタ配合の共重合体分散剤	263g
$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール	9700g

このミルを24時間回転させた後、20で、20 r.p.m.で3.5ボイズのプルツフィールド粘度をもつタタ配合パール石及びメチル73.5gを含むメチルメタクリレート中の分散剤が得られた。この分散剤の粒度分布は次の通りであつた：

10ミクロン以下の粒子、数により99.7% (80.0%)	
50ミクロン以下の粒子、— (95.5%)	
75ミクロン以下の粒子、— (100.0%)	

この分散剤を更に単独体で20で、20 r.p.m.で0.4ボイズのプルツフィールド粘度まで稠製

実施例22

実施例20及び21に記載の分散剤をそれぞれ2：1の重量比で混合し、ついで実施例1と同様に重合を開始させ硬化させた。得られた硬化体は曲げ弾性率/2.4 GN/m²、曲げ強さ/102 MN/m²の機械的性質を有していた。

この組成物から形成した長さ4インチ、径1/2インチの棒の一部をブレンゼンパーナー炭と1分間水浴中に加熱した場合、組成物は点滅し小さい断片の形で溶解したがこれは溶解で自然に消滅した。

実施例23

実施例21のボールミル化分散剤/600Kにポリ塩化ビニル粒子 (Corvic P65/50) 4.3部を添加し、ついでメチルメタクリレート中に4.3部を添加させた。その組成物にポリ塩化ビニル粒子はメチルメタクリレート組成物中のオルガノゾル分散物を形成した。この分散剤を例1と同様に注型し、硬化してポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニルのマトリックス中にタタ配合

パール石及びビニル石とある成分を含む乳剤ある無色のシートを得た。この製品は実施例21に記載の製造と同様の機械的性質及び成形性上特を有していた。実施例22に記載の製造法を打つたところ、得られた製品は実施例21の製品よりはるかに硬く、脆化した。

※ Corvic P 63/30 は原料供給したエマルジョン-ポリビニル化ビニルについてのL. O. I社の登録商標である。

実施例 24

本例は流動性組成物の硬化を促進させかつ成形体の脆性を防止する触媒作用について説明する。

実施例21の分散物22ノリにメチルメタクリレート24.2g、エチレンジアミン ジノタクリレート6.0g及びPer Kadox Y/6 2.36gを加えた。得られた分散物を80℃で10分予め加熱された半板金型中に流し込んだ。61/2分後金型から固体の10のないう製品を取り出した。この成形品の内部強度は最高1.3kg/cm²に達し、その機械的性質は曲げ弾性率1.3GN/m²、曲げ強度1.28

MN/m²、伸張強度4.3KJ/m²であった。

上記の方法をエチレンジアミン ジノタクリレートを用いて反復したところ、強度のある注製品が得られた。

実施例 25

実施例24の方法を金型及び10の割合を90℃にして反復した。わずかに分岐に金型から固体の10のないう製品を取り出した。この成形品は1.3kg/cm²に達した。

実施例 26

本例は硬化工程中の単位の硬化を防止する粒子の形成を抑制する方法について説明する。

実施例21の分散物を、硬化性組成物中に含まれるクリストパール石及びビニル石の割合が60%になるように若干の単位を除去することにより調整した。この分散物の成分を含有する樹脂メチルメタクリレートに替り2.36gのPerkadox Y/6を用いて開始させ、ついで実施例24と同様に80℃で硬化を行った。10分の固体注成シートを金型から取出した。これに対し、同様の下で

硬化されたより軽量の注成剤を含むシートは不規則な形状がありかつ強度のあるものであった。

実施例 27-30

これらの実施例は流動性組成物を硬化させるために使用できる開始剤の種類及び開始剤の割合は硬化製品の機械的性質に与る影響を及ぼさないとを示す。

実施例24を下記に表示される開始剤を用いて反復した。

結果を下記に示す。

実施例 No.	開始剤 (重量比に基く (w/w%))	温度 ℃	硬化時間 分	曲げ弾性率 GN/m ²	曲げ強度 MN/m ²
27	2.5%BP 2.5%DMPT	23℃	30	10.6	116
28	0.5%Y/6 0.5%ADIR	80℃	10	10.16	109
29	0.5%IPP 0.5%DOP	80℃	9	10.36	114
30	0.5%IPP 0.5%BP	80℃	13	10.94	111

BP=過酸化ベンゾイル

DMPT=ジメチル ペラトメルイジン

Y/6 = Perkadox Y/6 = 2,2'-bis(4-tert-butyl-6-cyclohexylperoxy)propane

ADIR=ジノタクリレート

IPP=ジイソプロピル

DOP=ジクロロペンジイル

BP=ジイソプロピル

実施例 3.1

本例は成形法の使用に関するものである。実施例2.1に記載のボールミル化分散物3.0gに、実施例1.1に記載の分散剤1.3g、エチレングリコール ジメタクリレート0.5g、メチルメタクリレート0.7g、酸化ベンゾイル1.6g及びジメチル パラトルイジン1.6部を添加した。かく得られた分散物のブルックフィールド粘度は20で、20 r.p.mで40ボイズであった。この分散物を1ポイントのポリプロピレン射出成形型金型（頂面直径1.2cm、底面直径1.0cm、高さ1.2cm）中に投入した。このタイプを対称軸の周りに70 r.p.mでかつ回転軸の周りに16.5 r.p.mで回転で回転させた。30分後、金型の内輪郭に正確に一致する成形品が得られた。

実施例 3.2

本例は成形で製造させた複合材の製造に関する。使用した硬化性組成物は、開始剤を添加した20 r.p.m 20で40ボイズのブルックフィールド粘度をもつ実施例2.1に記載の分散物であり、こ

れは柱型によりタリストバル石及びルチル5.0gを含有する硬化シートを与えるものである。この分散物を燃料ポンプを用いてきわめて低圧ヘッド（10 p.s.i以下）で送上げて、断断ストランドガラス繊維マット（ \times Supra B Mat \times DPL 4.64）の二層及びガラス繊維製面ペールの二層を含む単層に保持された長さ3/16インチの平面金型の底面に投入した。ポンプによる送上げは分散物が金型の上端から流出するまで続けた。ついで金型の入口と出口を締めて金型を閉鎖し、材料を金型中で50秒において2時間、ついで80秒において2時間硬化させた。

得られた硬化物品は空気及び水を行かわず、タリストバル石とルチル5.6g及びガラス繊維ストランド1.6gを含んでいた。その機械的性質は曲げ弾性率12.5 UN/m²、曲げ強度3.0 MN/m²、熱収縮率27.0 KJ/m²であった。

\times Supra B Mat \times は1ストランド断り約2.0mmの繊維を有する複合材料ラテックスで結合させた断断ガラス繊維ストランドマット（各繊維の直径

は約1.0ミクロンである）についての Fibre Glass社の登録商標である。

比較例 K

1.0ミクロンより大きい粒子を含む比較例1.1に記載のスラリーを実施例3.2に記載の条件下でガラス繊維充填剤金型中に投入した。この金型はきわめて迅速にブロック化し、型にスラリーを移入できなかった。また、スラリー中のシラカ酸を40 r.p.mに低下させて行つたが、この場合も金型はブロック化した。

実施例 3.3

実施例2.2に記載の分散物（硬化物品中のタリストバル石及びルチル5.0gを含有）3.5gを酸化ベンゾイル2.5g及びジメチル パラトルイジン2.5gを用いて混合を開始させた。ついでこの分散物（20 r.p.m 20で5ボイズより小さいブルックフィールド粘度をもつ）を面ペールの一つの層及び断断ストランド ガラス繊維マット（DPL 4.64、各ストランドは直径1.0ミクロンの断断約20本を含む）の一つの層で内張りさ

れた実施例3.1に記載のタイプ金型中に投入した。この型金型を実施例3.1と同じに加熱して時間硬化させた。かくして、型腔を完全に硬化させたかつ金型の輪郭と正確に一致した形で硬化された複合成形品が得られた。

実施例 3.4

清浄な長さ1/32インチの断断された柱形ポリメチルメタクリレート（Perspex、I.O.I社）のシートを長さ3/16インチのキャットライント金型の一面に對向して置いた。この金型中に実施例3.2に記載の断断ストランドマットの二層を入れ、ついで金型蓋を閉鎖した。この金型中に実施例3.2の分散物を同様にしてポンプにより投入した。室温で10分間硬化し、80秒で硬化した後、アクリルシートに結合した本例例にあるガラス繊維強化複合材からなる長さ3/16インチの成形品が得られた。

その機械的性質は次の通りであった：

	引伸時のアクリル酸	圧縮時のアクリル酸
引伸率 UN/m	4.5	6.3
引伸強度 MN/m	115	109
衝撃強度 KJ/m	22.5	24

実施例 35

実施例 21 の分散物を更にメチルメタクリレートに添加により密着して得られた分散物を実施例 1 に記載の仕製及び硬化剤にクリストバル石及びビニルを 50 重量部含む厚さ 0.3 mm のシートを加えた。このシートを真空炉中で 180℃ に加熱し、ついで厚さ 1.0 mm の孔の上方に置き、孔の一方の側に圧縮型紙を適用して反応により複合材を形成させずに厚さ 9 mm のプリスターを形成させた。このプリスターの厚さにける厚さは約 0.2 mm である。

ジカルボン酸が存在する割合をより一層少なくするために、Cardura BK 3.8 部を添加し、反応混合物を 180℃ で 1.0 時間 KOH/φ に低下するまで保持した。この時 20 重量部に 1 部の濃度が末期に増加をもつようになつた。ついでバッチを 80℃ 以下に冷却し、真空を適用してできるだけ残りのトルエンを除去し、反応混合物をステレンで同形物含有約 70 重量部添加して塊状 1.5 ボイズ、ヒドロキシル基約 2.5 重量部 KOH/φ 及びポリエステル数平均分子量約 2000~3000 の不揮発性樹脂を付した。ついでこの生成物に Topanol 3.5 重量部を固体樹脂に付する 0.2 重量部添加した。

下記の成分を土神りミキサーに投入し、2 時間混合することによつてポリエタレンの不揮発分 50 重量部のステレン分散中の 50 重量部シリカ分散物をつくつた：

シリカ (Minuall 3.0 重量部)	3.1 重量部
上記のポリエタレンの 6.8 重量部 ステレン分散	8.9 重量部

実施例 36

実施例 21 に記載の分散物から、クリストバル石及びビニルを 50 重量部含む厚さ 0.3 mm のシートを注型に押した。このシートを 180℃ に加熱し、実施例 35 と同様に反応させた。複合材の硬さなく厚さ 6 mm の半球形の形成物が形成された。

実施例 37

複合成分散物として作用し得るモノカルボン酸末端複合体の含有するが熱安定剤として作用するであろうジカルボン酸末端複合体を含む不揮発性ポリエステル樹脂を下記の成分の割合（トルエンを水媒行剤として存在させる）により形成した：

イソフタル酸	2.6 重量部
無水マレイン酸	3.2 重量部
プロピレン グリコール	4.2 重量部

この際、グリコールの損失を短いビグレックス (Vigreux) 塔の使用により防止した。この反応は混合物の濃度が 1.0 重量部 KOH/φ に低下するまで行し、この時生成した水 1.1 重量部が蒸発された。

ステレン	3.3 重量部
γ-メタクリル酸 プロピル トリメチルシラン	2.9 重量部
ハイドロキシノンの 1.5 重量部ステレン分散	1.0 重量部

かくして、自己粘性かつ自己硬化性であるシリカ 7.5 重量部を含む低粘度分散物が得られた。この分散物の割合を存在する樹脂及びステレンに付する 1.5 重量部の濃度化ベンゾイルを用いて開始させた。ガラス粉金型中の仕製及び 80℃ で 1 時間の硬化後に高品質のプラッタが得られた。その特性及び機械的性質を以て表に示す。

※ Cardura B は典型的に 2.4 重量部のエポキシ樹脂をもつ分散物 0.5~0.8 重量部のクリンジルエステルについての Shell International 社の特許品である。

※ Topanol 3.5 重量部は 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノールについての I.O.I 社の分散物である。

※ Minuall 3.0 は次の割合分布をもつ乾式開始し空気分岐した α-石英シリカについての

Pennsylvania Glass Sand 社の砂解砕である。

10ミクロン以下の粒子数より 95.8% (32%)

50ミクロン以下の粒子 (86%)

100ミクロン以下の粒子 (100%)

実施例 38

下記の成分を土器リミキサーに投入し、5時間混合した：

Minwall 30 31.2%

実施例37に記載のポリエステル 30%

ステレン 6.5%

γ-メタクリルオキシ プロピル
トリメトキシ シラン 2.9%

ステレン中の1,4-ヒドロキシノン酸 1.0%

かくして、シリカ72%を含む低粘度分散物が得られ、これを実施例37と同様に硬化させると商品質の注用品が得られた。その粘着及び機械的性質を例Nに示す。

実施例 39

実施例38の方法をシラン誘導体を使用せずに反復した。この組合にも低粘度分散物及び商品質

注用品が得られた。その粘着及び機械的性質を例Nに示す。

比較例 L及びM

実施例37及び38の方法を、同様の組成をもつが25% KOH/9の酸値（不飽和性）をもつイソフタル酸に基づくポリエステルを用いてそれぞれ反復した。典型的な市販ポリエステルであるこのポリエステルの比較的高い酸値は、それが分散剤よりも硬化剤として作用する相当割合の叔カルボキシ酸エステルを含むことを示す。各々の組合にシリカ（Minwall 30）50%を含有分散物が得られた。この分散物の例Nに示される著しく高い粘着はその分散物が乾燥されていることを明らかに証明するものである。

比較例 N-Q

これらの例は実施例37-39及び比較例Mに記載の組成物においてシリカ充剤剤を添加しない組成物について示すものである。用いた硬化剤は実施例37と同じである。

結果を例Nに示す。

表 N

	組 成 物	4 rpm, 40℃における ブルックフィールド粘着	機 械 的 性 質		
			伸び弾性率 GN_m^{-2}	伸び強度 MN_m^{-2}	衝撃強度 KJ_m^{-2}
実施例37	ステレン中の50%低粘度ポリエステル： 50%容量%シリカ + シラン	50 ポイズ	11.9	113	4.7
比較例N	50%低粘度ポリエステル+ステレン： シリカ使用せず	0.9 ポイズ	2.5	90	試験せず
比較例L	ステレン中の50%高粘度ポリエステル： 50%容量%シリカ + シラン	750 ポイズ	----	試験せず	----
比較例U	50%高粘度ポリエステル+ステレン： シリカ使用せず	0.6 ポイズ	----	試験せず	----
実施例38	ステレン中の50%低粘度ポリエステル： 50%容量%シリカ + シラン	12.7 ポイズ	12.5	101	5.2
実施例39	ステレン中の50%低粘度ポリエステル： 50%容量%シリカ	4.5 ポイズ	12.4	49	4.0
比較例P	ステレン中の50%低粘度ポリエステル： シリカ使用せず	0.12 ポイズ	充分に硬化しなかつた（1%低粘度ステレン）		
比較例M	ステレン中の50%高粘度ポリエステル： 50%容量%シリカ	700 ポイズ	試験せず		
比較例Q	ステレン中の50%高粘度ポリエステル： シリカ使用せず	0.1 ポイズ	充分に硬化しなかつた（1%高粘度ステレン）		

第 IV 図の結果から、二官能性の酸基を含む可能性の小さい低粘度ポリエステルは高粘度ポリエステルよりもはるかに低粘度の分散物を与えることが明らかである。硬化時に実施例 37, 38 及び 39 の流動性組成物はマトリックス重合体より強い重合剤を形成させる。この効果は 30 多不揮発分のポリエステル組成物の場合に最も顕著である。というのは、充満剤を含まない 30 多不揮発分ポリエステルは均質な固体に硬化しえないからである。

実施例 40

本例及び実施例 41-43 はメタル メタクリレート及びエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物から誘導されるマトリックス重合体の使用について説明する。

30 ml / g の表面積及び次の粒度分布:

- 5 ミクロン以下の粒子, — (40%)
- 10 ミクロン以下の粒子, 数により 75.5% (81%)
- 30 ミクロン以下の粒子, — (100%)

多を含む複合材のシートにした。その物理的及び機械的性質を第 V 図に示す。第 V 図において粘度は 20°C においてポイズで表わしたものである。剪断増粘性又は剪断減粘性組成物の場合二つの粘度値(a)及び(b)が示されるが、(a)は Brookfield スピンドルを用いて 2 r.p.m で測定したものであり、(b)は同じスピンドルを用いて 20 r.p.m で測定したものである。実質的にニュートン流れの組成物の場合は粘度値は唯一つ示すが、これは 2 r.p.m で測定した値である。

上記の方法で用いたエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物は下記の成分を 155-180°C において還元下で 1/2 時間加熱することにより製造した:—

Epikote 8	100%	720 部
酢酸ブチル		500 部
ハイドロキノン		0.1 部
ジメチル アミノ エタノール		2 部
メタクリル酸		70 部

かくして、エポキシ樹脂中に存在するエポキシ基

をもつ数個のメタクリル酸シリカ/640 部を、メタル メタクリレート/20 部と Epikote 8/100% (エピタロルヒドリンとジフェニロールプロパンとの分子量約 1800 の縮合生成物としての登録商標) として知られるエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物のメタル メタクリレート中の 30 多溶解 480 部との混合を中へ、後記の分散剤溶液 40 部の存在下で分散させた。この分散は実験室用の高速度トランス キャビテーション分散機 (Torrance Cavitation Disperser) を用いて行ない、単量体/付加物混合物を攪拌する間シリカを徐々に添加し、最後は分散機を 1000 r.p.m で 30 分間動作させてこの操作を完結させた。かくして得られた流動性分散物の粘度を Brookfield 粘度計、マルサスビード モデル RVP (Brookfield Engineering Laboratories 社) により測定した。この分散物の一部は Perkadox Y/6 開始剤を単量体/付加物含量に基づき 30 多溶解し、減圧下で脱気を行ない、ついで 30°C で 2 時間、80°C で 2 時間成形してシリカ 34% 含有

の 30 多をメタクリル酸よりエステル基に転化させた(酸価測定により認められる)。ついで形剤を減圧下で 70°C において除去し、残存物をメタル メタクリレート中に溶解して 30 多溶液を得た。

上記の方法で用いた分散剤溶液は次のようにして調製した。前述のエポキシ樹脂付加物の製造をメタクリル酸の量を 50 部に減少させて行つた。得られた生成物で形剤を除去せず P-ニトロ安息香酸 33 部及びジメチル アミノエタノール 1 部を添加した。この混合物を還元下で 155-180°C で 1/2 時間加熱し、ついで形剤を真空下で 70°C で除去した。形成された分散剤をメタル メタクリレート中に溶解して 30 多溶液を得た。

比較例 41

実施例 40 の方法を分散剤の溶液を使用せずに行なつた。得られた分散物の粘度測定からそれは実質的に剪断増粘性を示すことが認められた。結果を第 V 図に示す。

実施例 41

実施例40の方法を、シリカを1000 r.p.mで30分間分散させる最終工程の直前に、シリカ/単量体/付加物の混合物2.240部、ターメタリルオキシプロピル トリメトキシシラン及び水をそれぞれ4部及び1/部の割合で添加して反応した。結果を表V表に示す。

表 V

実施例 No.	組成	反応性生成物の 粘着性		重合時の性質	
		(a)*	(b)*	固け強度 GN \cdot m $^{-2}$	衝撃強度 KJ \cdot m $^{-2}$
40	分散剤使用	25	129	12.0	88.3
比較例B	分散剤使用せず	100	440	13.7	109
41	分散剤と界面活性剤使用	22	89	12.5	130.7
					4.0
					5.4
					6.6

* (a) B型スピンドルを用いて測定

(b) B型スピンドル4.5又は6を用いて測定

表V表に示される結果により、重合体状分散剤を用いて得られる硬化性組成物の流動性における著しい改良及び充填剤の分散工程中に界面結合剤を配合させることによつて流動性が更に改良されることが実証される。

実施例 42

実施例40の方法を、微細シリカ1640部、メタルメタクリレート120部、エポキシ樹脂付加物の50多溶液210部、後記の分散剤溶液170部及び水1部を原料として反応した。得られた分散物は(a)66ポイズ(スピンドルNo.3)及び(b)378ポイズ(スピンドルNo.6)の粘着性を有していた。硬化配合剤はシリカ54.0容量分を含み、固け強度15.1 GN/m 2 、曲げ強度154 MN/m 2 及び衝撃強度7.9 KJ/m 2 を有していた。

この方法で用いた分散剤溶液は次のようにして得た。実施例40においてエポキシ樹脂付加物の製造について記載した方法を、メタクリル酸の量を50部に減少させて行った。付加物の50多溶液はターアミノプロピル トリメトキシシラン

2.5部を添加し、得られた混合物を一晩放置させて付加物の残留エポキシ基とシラン誘導体のアミノ基との反応を完結させた。

実施例 43

本例はスチレンとクロロフェニルマレイミドに基づく系系について説明する。

クロロフェニルマレイミド31.2部を若干加熱しつゝスチレン208部中に溶解してモル比1:3の共単量体混合物を得た。これに後記の分散剤の50多溶液26部を添加し、ついで実施例40に記載の微細シリカ1410部を添加した。このシリカを実施例40と同様に分散させ、1000 r.p.mで60分間分散させる最終分散工程の直前にターメタリルオキシプロピル トリメトキシシラン3.5部及び水0.7部を添加した。かくして粘着66ポイズの流動性分散物が得られ、これを実施例40と同様に硬化してシリカ33.7容量分を含む硬化体のシートを得た。

本例で用いた分散剤溶液は次のようにして得た。ブタノール0.85部、グリシジル メタクリレー

ト2.0部及びヒドロキシイソプロピル メタクリレート17.8部の30℃で加熱した混合物、メタクリル アミド2.5部を溶解を助長させるための若干量の水と共に添加した。ついでステレン13.2部、2-エチルヘキシルアクリレート20.1部及びカルバマール ペルベンジエート0.5部を添加した。キシレン2.5部を還流温度(140℃)で加熱し、これに前述の単量体混合物を3時間かけて供給し、1時間休更にカルバマールペルベンジエート0.1部を添加した。還流温度での加熱を混合物の固含量が47-51%になるまで続行した。ついで混合物を110℃で冷却し、ノアミノ安息香酸0.6部及びArmoan DMCD (ジメチルココアミンについての登録商標)0.1部を添加した。還流温度での加熱を再び開始し、混合物が0.5 mm KOH/φより小さい膜厚を有するまで続行した。ついでキシレンを真空蒸留により除去し、残留固体混合物をステレン中で溶解して30%溶液を作った。

上昇し、水性抽出物31.4ccが除去された。生混合物を通過して低粘度シロップを得た。ついで実施例40に記載の流動シリカ12.10部、該シロップ12.5部、メタルメタクリレート27.5部及び実施例18に示すメタル メタクリレート-ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体分散剤2.0部から実施例40に記載の方法により分散物を調製した。得られたきわめて流動性の分散物の性質及びこの分散物の硬化により形成されたシリカ48.0%組成を含む複合材の性質を第VI表に示す。

実施例 45

実施例44の方法を、1100 r.p.m.における30分間の最終分散工程の代わりに、メタクリルオキシプロピルトリメトキシラン5部及び水1.2部を添加して反復した。得られた分散物及びそれから形成された複合材の性質を第VI表に示す。

比較例 T

実施例44の方法を共重合体分散剤を使用せず

比較例 S

実施例44の方法を分散剤溶液を使用せずに反復した。シリカをわずかに2%質量で添加すると、分散物はきわめて稠密性となり成形できなかった。

実施例 46

本例及び実施例45はヒドロキシエチル メタクリレートとメラミン-ホルムアルデヒド樹脂との反応生成物と共重合されたメタルメタクリレートに基づく混合物の使用について説明する。

メラホルムアルデヒド18.0部、メラミン12.6部、n-ブタノール18.5部及び水20.0部との混合物を1/2 N水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 9.0に調整し、ついで還流下で30分間加熱した。この混合物にヒドロキシエチル メタクリレート(これは混合物のpHを4.5に低下させるに十分な遊離メタクリル酸を含む)78.0部、ヒドロキノン0.5部及びトルエン20.0部を添加した。得られた混合物を加熱し、水をダイアンブドスター分凝器を用いて蒸留により除去した。3時間の蒸留中、混合物の温度は88℃から120℃に

に反復した。得られた分散物はシリカの添加中に急速に稠密性となりかつわずかに6.6%質量のシリカを配合できるにすぎなかった。この分散物及び形成された複合材の性質を第VI表に示す。

第 VI 表

実施例 No.	組成物の説明	流動性組成物の粘度 ポイズ	混合物の性質		
			曲げ強度 GN/m	曲げ弾性率 MN/m	衝撃強度 KJ/m
44	分散剤使用	0.85	12.33	81.7	3.21
45	分散剤+ 界面結合物	0.74	11.81	119	3.33
比較例 T	分散剤も 結合物も 使用せず	4.5	11.48	66.7	3.14

この場合でも上記の結果から、混合物に分散剤及び更に界面結合物を配合させることでより得られる硬化性組成物の流動性及び形成される複合材の性質が顕著に改良されることが認められる。

実施例 46

本例は重合体マトリックスの試料としてメタルメタクリレートとビニリデン末端ウレタンプレポリマーとの共重合体の使用について説明する。

Desmodur[®]N(三官能無イソシアネート)についての登録商標) 400部をメタルメタクリレート 666部を量部中ハイドロキノン 0.1部及びジブチルジラリレート 1.0部と共に溶解し、これにヒドロキシエチルメタクリレート 288部を 45分間徐々に添加し、混合物を更に 90分間放置させる(この間に粘度は約 50cPに上昇することによってプレポリマーを製造した。

次に分散物を、実施例 40に記載の微細シリカ 1.540部、上記のプレポリマー 220部、メタルメタクリレート 220部、後記の分散剤溶液 60部及び水 1.2部から実施例 40に記載の方法により調製した。この分散物はわずかに 2.0ボイズの粘度をもつきわめて流動性のものであり、容易に成形加工によりシリカ 33.3容量分を含むしかつ曲げ弾性率 12.0 $\times 10^9$ N/m²、曲げ強度 129.6

MN/m²及び衝撃強度 6.75 KJ/m²の優れた機械的性質を有する材料を与えた。

この方法で用いた分散剤溶液は Desmodur[®]N 480部をメタルメタクリレート 806部中ハイドロキノン 0.1部及びジブチルジラリレート 1.0部と共に溶解し、ついでヒドロキシエチルメタクリレート 260部を 45分間かけて添加し、混合物を更に $1\frac{1}{2}$ 時間放置せしめ、最後に 7-アミノプロピルトリメトキシシラン 2部を添加し、得られた混合物を一晩放置することによって調製した。

比較例 U

実施例 46の方法を、分散剤溶液を使用せずかつプレポリマー及びメタルメタクリレートの量を各々 250部で増加させて反復した。得られた分散物はきわめて粘稠で成形できなかつた。

実施例 47

本例はポリスチレンに基づく重合体マトリックスを、分散剤及び界面結合剤の存在下における微粉砕により得られた充填剤と共に使用する場合を

説明する。

粗い μ -クリストパル石シリカ 1244部、ステレン 497部、7-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 3.5部、水 1.0部及び後記の共重合体分散剤のステレン中の 255部溶液 50部を実施例 46に記載の方法によりボールミル中で粉砕した。得られた分散物はシリカ 30.0容量分を含み、わずかに 0.6ボイズの粘度を有していた。

ここで用いた分散剤はシスーノ：4-ポリイソブレンとポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)との重量比 1：1のプロック共重合体(同重合体プロックは分子重 10000を有する)である。

比較例 V

実施例 47の方法を分散剤溶液及びシラン溶液を使用せずかつステレンの量を 540部で増加させて反復した。得られた分散物はシリカ 30.0容量分を含むが、粘稠で新しく成形性であつた。

実施例 48

本例及び実施例 49と 50はメタルメタクリレ

ートに基づく重合系で無機充填剤として微粉バリウムを用する場合について説明する。

Blanc Fixe(被覆度 3.5m²/g、平均粒径 0.5~0.6ミクロンの微粉微粉バリウム) 1700部をメタルメタクリレート 500部及び実施例 46に記載の共重合体分散剤 20部中実施例 40に記載の方法を用いて分散させた。かくして、Blanc Fixe 48.6容量分を含むきわめて流動性分散物(粘度 2.5ボイズ)が得られた。

実施例 49

実施例 48の方法を、共重合体分散剤として実施例 48に記載の分散剤 18部を使用しかつ Blanc Fixeの量を 2330部で増加させて反復した。得られた分散物は充填剤 50.6容量分を含みかつ(a) 3.5ボイズ(スピンドル 4)及び(b) 1.4ボイズ(スピンドル 7)の粘度を有していた。この分散物の硬化により得られた材料は曲げ弾性率 12.0 $\times 10^9$ N/m²、曲げ強度 44.1 MN/m²、衝撃強度 1.68 KJ/m²を有していた。

実施例 50

実施例4の方法を、Blanc Fixeを全部添加した後にメタクリル酸5部を添加して反復した。この添加時に分散物の流動性の迅速な実質的増加が認められた。この分散物はわずかに1.0ポイズの粘度を有し、その硬化により形成された複合材は曲げ弾性率4.78 ON/m²、曲げ強度48.9 MN/m²、衝撃強度1.73 KJ/m²を有していた。この分散物の改良された流動性は分散剤共重合体中のメチルアミン定着基の反応するメタクリル酸塩基への転化によるものであるといえる。

比較例 W

実施例4の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。メタクリレートにわずかに1.5容量部のBlanc Fixeを添加した後に、分散物は更に充填剤を添加できない極ダイラント(dilatant)性になった。

実施例 5/1

本例及び実施例5.2では、重合体マトリックスステレン-ジビニルベンゼン-モノブタレ マレエート共重合体から得た。

実施例4.0に記載の微細シリカ1300部を、ステレン180部、ジビニルベンゼン(エタールビニルベンゼン中の24%溶液として)20部、モノブタレ マレエート240部及び実施例4.0に記載の共重合体分散剤2部中で実施例4.0に記載の方法を用いて分散させた。

かくして得られたシリカ50質量分を含む分散物の性質及びその脱気及び硬化により得られた無傷の成形シートの性質を数値表で示す。

実施例 5.2

実施例5.1の方法を、1000 r.p.m.における分散工程の直前に混合物にア-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン5部及び水1部を添加して反復した。得られたシリカ50質量分を含む分散物及び形成された硬化複合材の性質を数値表で示す。

比較例 X

実施例5.1の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。シリカをわずかに約5.4質量分配合した時に分散物はきわめて粘固となり成形できなかった。

つた。

第 VII 表

実施例 No.	組成物の型	流動性組成物の粘度ポイズ	複合材の性質		
			曲げ弾性率 ON/m ²	曲げ強度 MN/m ²	衝撃強度 KJ/m ²
5/1	分散剤使用	1.0	4.0	16.8	1.7
5.2	分散剤+ 界面活性剤	1.0	2.0	13.3	2.8

実施例 5.3

次の粒度分布：

20ミクロン以上の粒子	17.6%
10ミクロン以上の粒子	30%
5ミクロン以上の粒子	53%
2ミクロン以上の粒子	72%

をもつ炭酸カルシウム白亜地16.970部を、実施例4.0に記載の共重合体分散剤17部を含むメタクリレート300部中で実施例4.0に記載の方法を用いて分散させた。1.られた分散物は(a)1.2ポイズ(スピンドルNo. 8)及び(b)

31.5ポイズ(スピンドルNo. 3)の粘度をもつ流動性のものであった。これを脱気し成形して充満割合量5.4質量分の複合材シートを容易に得た。

実施例 5.4

実施例5.3の方法を、炭酸カルシウムの完全添加後にメタクリル酸5部を添加して反復した。これは分散物の流動性を増加させ、その粘度は(a)6.9ポイズ(スピンドルNo. 8)及び(b)1.3ポイズ(スピンドルNo. 3)であり、それはより容易に脱気かつ成形できた。

比較例 Y

実施例5.3の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。得られた分散物の高粘度のため炭酸カルシウムはわずかに約5.0質量分しか配合できなかった。

実施例 5.5

実施例4.0に記載の微細シリカ1600部を、ブタレ アクリレート300部、ポリプロピレンダリコール ジメタクリレート0.5部、ア-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン3.5

部、水0.7部及び分散剤としてのブチルアクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートとの90/10共重合体1.3部中に実施例40に記載の方法により分散させた。かくして、シリカ57.7重量部を含む粘厚0.7ポイズの分散物が得られ、これは容易に乾気し成形して複合材のシートに形成された。

実施例56

本例は重合体マトリックスをエポキシ基含有ポリマーの剛性付加剤により形成させた複合材の製造について説明する。

"Epikote" 828 (Shell Chemical社の登録商標；ジフェニルプロパンとエピクロルヒドリンとの反応により生成されるジエポキシド) 40部をEpoxy No. 8 (Proctor and Gamble社製のGz-14一価アルコールのグリシジルエーテルの混合物) 60部及び係配の分散剤5部と混合した。この混合物中にβ-クリストバル石珪砂24.5部をトランス・キヤピテーション分散機を用いて分散させた。かくしてシリカ50重量部を含む流動性分散

物（粘度20ポイズ）が得られた。この分散物100部をジエチレンテトラミン5部の添加により重合させて硬質強固な複合材を得た。

本例で用いた分散剤は"Epikote" 828の100部をp-ニトロ安息香酸10部とジメチルアミノエタノール1部の存在下で140〜150℃で30分間反応させることによつて製造した。

上記の方法において分散剤を使用せずに得られた同様の分散物にはるかに粘潤であり、従つて満足できる複合材に成形するのがより困難であつた。



比較例5

特開昭60-84364号公報（特公昭54-3503号）には、ビニルモノマー中に、該ビニルモノマーに可溶性のポリマーの存在下に2〜30重量部の無機充填剤粒子、例えば酸化チタン、シリカなどを機械的に分散させて均一な原料分散液を作り、それから、原料混合を行うことにより、無機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物を製造する方法が記載されている。そのビニルモノマーの例としては、スチレン、あるいはスチレン及びスチレンと共重合できるモノマー例えばα-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルなどが挙げられ、ビニルモノマーに可溶性のポリマーの例としては、ポリスチレン、スチレン-α-メチルスチレン共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリブタジエンなどが挙げられる。この従来技術では、原料分散液に機械的な分散操作を施して無機充填剤を十分に分散しうる機械的なエネルギーを加え、こうしてビニルモノマー組成中に一旦、均

一に分散された充填剤粒子について、ビニルモノマーに可溶性のポリマーを使用、溶解させて得ることにより、充填剤粒子の良好な分散を保つための増粘作用を得ている。しかし、余りに多くのポリマーを使用すると、原料分散液の粘度が高くなり、通常のポンプで吸入できない欠点があると記載される。上記の特開昭公報の従来技術におけるポリマーは、その分子全体がビニルモノマー組成中に可溶性であつて、ビニルモノマー組成中に溶解することによりビニルモノマー組成の粘度を増加させる増粘剤として働き、粘り上昇により分散粒子の沈降を防ぎ、分散を保つ作用効果を得る。この点で、本発明における重合体状分散剤とは作用効果が相違する。本発明における重合体状分散剤は部分的に重量の無機充填剤を配合した混合物を流動性にし且つ分散媒体に溶解し、その分散液の粘度を不当に増大させない性質をもつと共に、上記の従来技術で達成できなかった同様に大きな部分的割合で配合された無機充填剤粒子を均一に分散させることができ且つ良好な分散を保

実 験	MMA	シリカ 新 末	分 散 剤		重 量 多	分散状態、 <u><100℃</u> 分散液が得られず、 析出性のないペースト状
			本発明による重合 体分散剤として のメタクリルア ート/ジメタクリ レート共重合体	スチレン/アクリ ロニトリルのラン ダム共重合体		
	49	50	1.0	-		
	49	50	-	1.0 多		
ブリアクフォーム状 (スピンフォーム) (センチポイズ)						

特開昭60- 84364(41)

上記の数から明らかなように、単純なステレン／アクリロニトリルのランダム共重合体では、高い容積的含有で充填剤（シリカ）を配合する場合に、充填剤を均一に分散させ且つ良好な分散を保持作用を全く欠落している。

第1頁の続き

⑬発 明 者

デズモンド・ウィル
リード・ジョン・オズ
モンド

イギリス国。パークシャー。ウインドソー。クレバー・バ
ーク。22

⑭発 明 者

バリー・ジョン・ト
ー プ

イギリス国。チェシャー。ストックポート。ウォーレー・
ブリッジ。トッドブルック・クロス。2

手続補正書(自発)

昭和59年7月23日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第129390号

2. 発明の名称

無機充填剤を含む有機重合体成形物品

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 イギリス国・ロンドン市・エス・ダブリュ・ミル
バンク・イムペリアル・ケミカル・ハウス
(当座：他表示なし)名 称 イムペリアル・ケミカル・インダストリス・
リミテッド

4. 代 理 人

〒105 住 所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 電話(591)0261

(6645) 氏 名 八 木 田 茂



挿入する。

(10) 同第18頁11行の「液」を「剤」と補正する。

(11) 同第21頁2行の「メタクリロ」の次に「ニ」を挿入する。

(12) 同第23頁20行の「め」を削除する。

(13) 同第25頁1行の「本」の次に「発明の成形物品を作る原料として用いる成形用」を挿入する。

(14) 同第25頁8行の「本発明」の次に「で原料として用いる成形用」を挿入する。

(15) 同第28頁9行の「本発明」の次に「で用いる成形用」を挿入する。

(16) 同第28頁17行の「本発明の」を削除して「成形用」を挿入する。

(17) 同第28頁19~20行の「発明の硬化性」を削除する。

(18) 同第30頁2行の「粒子」の次に「の」を挿入する。

(19) 同第31頁4行の「色々で」の次に「あ

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁5行の「成形特性」を削除して「特性及び加工特性」を挿入する。

(2) 同第3頁6行の「成形」の次に「型中で」を挿入する。

(3) 同第5頁20行の「固体……として、」を削除する。

(4) 同第8頁2行の「流動性に」を「流動性が」と補正する。

(5) 同第8頁3行の「固い」の次に「凝集した」を挿入する。

(6) 同第9頁6行の「良い」の次に「分散微状の」を挿入する。

(7) 同第10頁3行の「成る」の次に「混合物を」を挿入する。

(8) 同第11頁9行の「安定」の次に「化」を挿入する。

(9) 同第16頁2行の「物品」の次に「を」を

り」を挿入する。

(20) 同第31頁6行の「本発明」を削除して「成形用」を挿入する。

(21) 同第31頁7行の「本発明組成物の」を削除する。

(22) 同第32頁9行、第34頁6行、第35頁11行の「本発明の」を「本発明で用いる成形用」と補正する。

(23) 同第35頁1行の「関連」を削除して「顕微性」を挿入する。

(24) 同第38頁8行の「層状」の次に「和され」を挿入する。

(25) 同第38頁17行の「美的」の前に「特」を挿入する。

(26) 同第32頁2行の「グラフト」を削除して「グラフト」を挿入する。

(27) 同第34頁9行、第40頁9行、第41頁8行、第42頁2行及び11行、第43頁17行、第46頁11行及び17行、第47頁3行の「による」を削除して「で用いる」を挿入する。

(28) 同第57頁末行～第58頁1行の「(第三の本発明)」を削除する。

(29) 同第58頁7行の「つく」の次に「す」を挿入する。

(30) 同第64頁4行及び7行の「本発明による」を削除する。

(31) 同第67頁15行の「本発明によると」を削除する。

(32) 同第68頁3行及び末行、第69頁13行、第71頁10行、第77頁13行の「による」を削除して「で用いる」を挿入する。

(33) 同第69頁9行、第71頁4行、第732行、の「による」を削除して「で用いる成形用」を挿入する。

(34) 同第71頁18行の「流動硬化性」を削除して「原料の成形用」を挿入する。

(35) 同第74頁7行の「の硬化」を削除して「で用いる成形用」を挿入する。

(36) 同第74頁18～19行の「の流動性硬化」を削除して「で用いる成形用」を挿入する。

(37) 同第75頁3行、第76頁3行、第76頁8～9行の「流動性」を削除して「成形用」を挿入する。

(38) 同第75頁10行及び第76頁3行の「本発明の硬化性」を削除して「成形用」を挿入する。

(39) 同第75頁16行及び第79頁15行の「硬化」を削除して「成形用」を挿入する。

(40) 同第79頁16行の「製品」の次に「成形」を挿入する。

(41) 同第80頁9行～第83頁2行の記載を下記の通り補正する。

「実施例1」

本例はシリカ粒子表面への係留を行う第4級アンモニウム基を含むアクリル系共重合体を重合体状分散剤として用いて、メチルメタクリレートと石英シリカとから流動性分散液状の成形用組成物を製造し成形することに関するものである。

用いる石英シリカは、窒素吸着法により測定して $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもち且つ次の粒度分布：
10ミクロン又はそれ以下の粒子が個数で算えて99.999%

(但し重量で97.5%)

50ミクロン又はそれ以下の粒子、

(合計100.00重量%)

をもつ乾式粉砕及び空気分級された微細石英シリカ(Pensylvania Glass Sand 社製のMinusil 5)である。ゲル透過クロマトグラフィー(G.P.C.)により測定して分子量として20,000の \overline{M}_w をもつ共重合体状分散剤(メチルメタクリレートの81.4部と、エチルアクリレートの9.6部と、ベンジルクロライド4.2部で第4級化されたジメチルアミノ-エチル-メタクリレートの4.8部とよりなる共重合体の1.7重量%)を存在させながら、また低分子媒合剤として α -メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシランの1.8重量%(シリカに基づき)を存在させながら、所定のシリカを単量体メチルメタクリレート(重合抑制剤・Topanol・A[®]の100ppmを含むもの)中に混合物全体の中のシリカの配合率が重量で67%になるような割合で分散すると、極めて流動性に富み硬化しない分散液(20℃にお

けるFord #4カップを用いた測定粘度は15秒より小さいもの)を得た。この分散液はシリカを67重量%(50容量%相当)含むものである。

この分散液の100重量%を成形用組成物として用い、これを100℃に加熱し、ついで窒素中冷却し、商品名・Perkadux・Y/6の重合開始剤の0.6部(単量体に基づき2%)を添加した。重合を開始させた分散液を商品名Melinexのフィルムで内張りした平版状の金型中に注入し、50℃で2時間、80℃で2時間加熱して重合、硬化(キュア)させた。かくして得られた圧型成形品のシートはきわめて光沢があり、表面傷がなく、50容量%に相当する量のシリカを含有し、かつ12.6GN/m²の曲げ弾性率、110MN/m²の曲げ強度及び6.0KJ/m²のシャルピー衝撃強度(切欠きなし)を有していた。

但し前記において、・Topanol・Aは2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールのI.C.I.社の登録商標である。

また、・Perkadux・Y/6はビス(4-tert-

ブチルシタロヘキシル)ペルオキシジカ-ボネ-
トのAKZO-Novadel社の登録商標である。

"Melinex"は二軸配向されたポリ(エチレンテ
レフタレート)のシートのI.C.I.社の登録商標で
ある。

実施例2

実施例1を、シリカの割合を増加させて同様に
反復した。すなわち、実施例1と同じ組成分を用
いたが、但しメタルメタクリレートを減量して反
復すると、20℃で1秒の測定粘度(Ford #4
カップ使用)をもち6g重量のシリカを含む分
散液を得た。これを実施例1と同様に重合硬化す
ると、52.5g重量のシリカを含み、12.4MN/m²
の曲げ弾性率及び110MN/m²の曲げ強度をもち
傷のない、光沢のあるシート状成形品を得た。」

(42) 同第84頁10行の「状」を削除する。

(43) 同第85頁4行の「高粘度のため」を削除
する。

(44) 同第87頁3行、12行、14行；第88
頁4行(2ヶ所)、6行、19行；第89頁8行、

第90頁3行、5行、8行、12行及び14行
(2ヶ所)の「物」を「液」と補正する。